

SÉRIE A, N° 1202

N° D'ORDRE :

2070

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Lucien ANDRIEUX

CHARGÉ DE CONFÉRENCES A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE GRENOBLE.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR L'ÉLECTROLYSE DES OXYDES
MÉTALLIQUES DISSOUS DANS L'ANHYDRIDE BORI-
QUE OU DANS LES BORATES FONDUS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

13 JUIN

Soutenues le **Juin 1929** devant la Commission d'examen.

MM. G. URBAIN..... *Président.*

M. GUICHARD.....

E. DARMOIS.....

} *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1929

SÉRIE A, N° 1202

N° D'ORDRE :

2070

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Lucien ANDRIEUX

CHARGÉ DE CONFÉRENCES A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE GRENOBLE.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR L'ÉLECTROLYSE DES OXYDES
MÉTALLIQUES DISSOUS DANS L'ANHYDRIDE BORI-
QUE OU DANS LES BORATES FONDUS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

13 JUIN

Soutenues le **13 Juin 1929** devant la Commission d'examen.

MM. G. URBAIN..... *Président.*

M. GUICHARD..... }
E. DARMOIS } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1929

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires.. P. APPELL, M. MOLLIARD.

Profess. honoraires.. { A. JOANNIS. A. LEDUC.
H. LE CHATELIER. R. DONGIER.
H. LEBESGUE. E. HEROUARD.
A. FERNBACH.

Professeurs { ÉMILE PICARD..... Analyse supér. et algèbre supérieure.
G. KOENIGS..... Mécanique physique et expérimentale.
E. GOURSAT..... Calcul différentiel et calcul intégral.
P. JANET..... Electrotechnique générale.
F. WALLERANT... Minéralogie.
H. ANDOYER..... Astronomie.
P. PAINLEVÉ..... Mécanique anal. et mécanique céleste.
GABRIEL BERTRAND Chimie biologique.
M^{me} P. CURIE..... Physique générale et radioactivité.
M. CAULLERY..... Zoologie (Évolution des êtres organisés)
G. URBAIN..... Chimie générale.
ÉMILE BOREL..... Calcul des probabilités et phys. mathém.
L. MARCHIS..... Aviation.
JEAN PERRIN..... Chimie physique.
RÉMY PERRIER... Zoologie (Enseignement P. C. N.).
H. ABRAHAM..... Physique.
M. MOLLIARD..... Physiologie végétale.
E. CARTAN..... Géométrie supérieure.
L. LAPICQUE..... Physiologie générale.
E. VESSIOT..... Théorie des fonct. et th. des transf.
A. COTTON..... Physique générale.
J. DRACH..... Application de l'analyse à la géométrie.
CHARLES FABRY... Physique.
CHARLES PÉREZ... Zoologie.
LÉON BERTRAND... Géolog. structurale et géolog. appliquée
R. LESPIEAU..... Théories chimiques.
E. RABAUD..... Biologie expérimentale.
P. PORTIER..... Physiologie comparée.
E. BLAISE..... Chimie organique.
P.-A. DANGEARD.. Botanique.
P. MONTEL..... Mécanique rationnelle.
P. WINTREBERT.. Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSCQ..... Biologie maritime.
G. JULIA..... Mathématiques générales.
A. MAILHE..... Étude des combustibles.
L. LUTAUD..... Géogr. physique et géol. dynamique.
EUGÈNE BLOCH... Physique théorique et phys. céleste.
HENRI VILLAT... Mécanique des fluides et applications.
CH. JACOB..... Géologie.
P. PASCAL..... Chimie minérale.
LÉON BRILLOUIN.. Théories physiques.
N..... Chimie appliquée.



E. PÉCHARD...	Chimie (Ens. P. C. N.).	H. MOUTON.....	Chimie physique.
V. AUGER	Chimie analytique.	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
M. GUICHARD...	Chimie minérale.	M. JAVILLIER...	Chimie biologique.
A. GUILLET...	Physique.	A. DUFOUR.....	Physique (P. C. N.).
C. MAUGUIN...	Minéralogie.	F. PICARD	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
L. BLARINGHEM	Botanique.	ROBERT-LÉVY...	Zoologie.
A. MICHEL-LÉVY	Pétrographie.	L. DUNOYER...	Optique appliquée.
A. DEREIMS....	Géologie.	A. GUILLIERMOND	Botanique (P. C. N.).
A. DENJOY.....	Calcul diff. et int.	A. DEBIERNE...	Radioactivité.
H. BENARD.....	Physique (P. C. N.).	M. FRÉCHET.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
E. DARMOIS....	Physique.		
G. BRUHAT.....	Physique.		

Secrétaire..... DANIEL TOMBECK.

A LA MÉMOIRE DE MON FRÈRE

CHARLES ANDRIEUX



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552832_0077

A Monsieur le Professeur G. URBAIN

Membre de l'Institut,

*Hommage respectueux
et reconnaissant.*

A Monsieur le Professeur A. RECOURA

Correspondant de l'Institut.

A Monsieur le Professeur G. FLUSIN

Témoignage de profonde gratitude.

RECHERCHES SUR L'ÉLECTROLYSE DES OXYDES MÉTALLIQUES DISSOUS DANS L'ANHYDRIDE BORIQUE OU DANS LES BORATES FONDUS

NOUVELLES MÉTHODES DE PRÉPARATION DU BORE AMORPHE, DES BORURES ET DE QUELQUES MÉTAUX

Par M. LUCIEN ANDRIEUX

INTRODUCTION

Les oxydes métalliques ayant généralement une température de fusion très élevée, il n'est guère possible d'en faire l'électrolyse sans utiliser un fondant. Parmi les différentes substances susceptibles d'être employées comme bain de fusion, l'anhydride borique semble tout désigné ; ses propriétés dissolvantes sont bien connues, elles ont fait l'objet de nombreux travaux ; il peut paraître surprenant qu'elles n'aient guère été utilisées en électrolyse.

De fait, les travaux pouvant se rattacher à ce sujet sont peu nombreux. Ce sont, par ordre chronologique, les expériences de Davy (1807) (1), celles de Faraday (1833) (2), de Gérardin (1861) (3), Hampe (1888) (4), Moissan (1892) (5), et les travaux plus récents de Stähler et Elbert (1913) (6),

Zschille (1913) (7) et H. Kahlenberg (1925) (8). Tous ces auteurs ne sont parvenus à électrolyser qu'un petit nombre de borates, spécialement les borates des métaux alcalins ou l'anhydride borique rendu conducteur par un sel alcalin. Mais l'étude systématique de l'électrolyse des oxydes dissous dans l'anhydride borique fondu n'a pas encore été abordée ; sur les conseils de M. le Professeur Flusin, je me suis proposé de l'entreprendre.

Si beaucoup d'oxydes sont solubles dans l'anhydride borique fondu, il en existe un certain nombre, comme l'a montré Guertler (9), qui sont pratiquement insolubles, tels sont Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Y_2O_3 , Er_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , ThO_2 , SnO_2 , MoO_2 , TuO_2 , UO_2 et U_3O_8 . Les autres se dissolvent en donnant des liquides visqueux qui ne deviennent fluides qu'à des températures élevées. Les bains obtenus ne sont pas toujours homogènes, très souvent ils présentent l'aspect d'une émulsion, ou bien ils se séparent en deux couches non miscibles ; cependant Li_2O , K_2O , Na_2O et Ag_2O fournissent à toutes températures des liquides homogènes. Aussi, l'emploi de l'anhydride borique seul comme fondant ne m'a-t-il guère permis que de répéter les expériences de mes prédécesseurs.

Pour électrolyser tous les oxydes, il fallait augmenter le pouvoir dissolvant des bains, abaisser leur température de fusion, diminuer leur viscosité et les rendre homogènes. Dans ce but, j'ai étudié l'influence de l'addition, aux mélanges d'oxyde et d'anhydride borique, d'un certain nombre de sels oxygénés ou halogénés : ce sont les fluorures qui m'ont donné les meilleurs résultats.

L'idée d'ajouter des fluorures à des mélanges contenant de l'anhydride borique peut paraître surprenante puisqu'on sait que les fluorures sont décomposés par l'anhydride borique, avec dégagement de fluorure de bore. Mais cette décomposition, dans la plupart des cas, n'est que partielle : un équilibre se produit entre le borate provenant de la combinaison de l'anhydride borique avec le métal du fluorure,

et le reste de ce fluorure. Si l'on ajoute à l'anhydride borique et au fluorure une quantité suffisante d'oxyde, le dégagement de fluorure de bore est supprimé ; on obtient alors un mélange de borate et de fluorure. Ces mélanges donnent généralement, à des températures voisines de 1.000° , des bains stables, homogènes et suffisamment fluides pour être électrolysés. Si le fluorure est convenablement choisi, il n'intervient que pour faciliter l'électrolyse.

Bien plus, les mélanges de borates et de fluorures peuvent à leur tour servir de bains de fusion, car ils sont capables de dissoudre un grand nombre de substances.

Il s'ensuit qu'on peut faire l'électrolyse de bains contenant un ou plusieurs oxydes, un ou plusieurs fluorures, des anhydrides ou des sels oxygénés. D'autre part, pour un bain de composition déterminée, on peut encore faire varier dans certaines limites : la température, la densité de courant à chacune des électrodes, la nature et la disposition des électrodes, etc.

Le problème électrolytique, qui apparaissait tout d'abord insoluble ou limité à quelques borates, se trouve dès lors singulièrement élargi et le domaine des recherches possibles devient extrêmement vaste.

Je me bornerai, dans ce premier mémoire, à l'exposé des résultats que j'ai obtenus avec les bains les plus simples, à la température moyenne de 1.000° . J'étudierai :

1° l'électrolyse des borates alcalins, des borates alcalino-terreux et du borate de magnésium, seuls ou additionnés de fluorures ;

2° celle des mélanges constitués par un oxyde métallique dissous dans un bain formé d'un tétraborate et d'un fluorure.

Dans cette étude, je me placerai surtout au point de vue chimique et je m'occuperai plus particulièrement des produits séparés à la cathode. Ceux-ci peuvent se grouper en trois catégories : 1° bore plus ou moins pur ; 2° borures ; 3° métaux.

Je montrerai finalement que l'emploi de bains formés par des mélanges de borates et de fluorures, constitue une véritable méthode d'électrolyse ignée, et qu'ainsi l'anhydride borique peut prendre, pour l'électrolyse aux températures élevées, une importance comparable à celle de l'eau pour l'électrolyse à la température ordinaire.

Ce mémoire comprendra donc les parties suivantes :

- I. — *Méthodes générales d'expérimentation et d'analyse.*
- II. — *Recherches sur la préparation du bore.*
- III. — *Recherches sur la préparation des borures.*
- IV. — *Recherches sur la préparation de quelques métaux.*
- V. — *Commentaires généraux. Résumé et conclusions.*

Ces recherches ont été effectuées dans les laboratoires d'Électrochimie et d'Électrométallurgie de la Faculté des Sciences de Grenoble en ce qui concerne la partie électrolytique, dans le laboratoire de Chimie générale pour la partie purement chimique. M. le Professeur Flusin a mis à ma disposition avec la plus grande bienveillance les ressources de son laboratoire ; après m'avoir montré la voie dans laquelle je me suis engagé, il m'a soutenu de son expérience et de ses conseils. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de mon affectueuse reconnaissance. Mes remerciements vont aussi à M. le Professeur Recoura, dont le haut exemple quotidien m'a formé aux disciplines de la chimie. Il a contribué, tant par ses conseils que par les moyens matériels qu'il a mis à ma disposition, à faciliter la marche de mes travaux. Je le prie de bien vouloir accepter l'hommage de ma gratitude et de mon respectueux dévouement. Dès qu'il les connut, M. le Professeur Urbain voulut bien s'intéresser à mes recherches. Son extrême bienveillance et l'autorité de son jugement ont été pour moi un précieux encouragement. Je le prie de bien vouloir accepter aussi l'hommage de ma profonde gratitude. Enfin, je tiens à remercier le Conseil d'administration de la Caisse des Recherches scientifiques qui a subventionné mes recherches.

PREMIÈRE PARTIE

MÉTHODES GÉNÉRALES D'EXPÉRIMENTATION ET D'ANALYSE

I. — Dispositif expérimental.

A. — DESCRIPTION DE L'APPAREIL D'ÉLECTROLYSE

On peut classer en deux catégories les appareils de laboratoire utilisés pour l'électrolyse ignée : ceux dans lesquels le creuset contenant le produit à traiter est chauffé extérieurement par une source de chaleur indépendante, et ceux dont le chauffage est produit à l'intérieur même du bain par le courant d'électrolyse. Dans un certain nombre de ces derniers appareils les parois du creuset, étant refroidies par circulation d'eau, se recouvrent d'une couche de sel solide ; on évite ainsi l'une des plus grosses difficultés de l'électrolyse ignée : l'attaque du creuset par le bain fondu ou par les produits séparés.

A cette catégorie appartient l'appareil que MM. Muthmann, Hofer et Weiss (10) ont imaginé pour leurs recherches sur la préparation des métaux du groupe du cérium. Il consiste essentiellement en un vase tronconique en cuivre dont la double paroi est refroidie par circulation d'eau. L'électrode inférieure, baguette de fer ou de charbon, traverse le fond de ce vase dont elle est isolée par un tampon d'amiante ; l'électrode supérieure, fixée à un support mobile, peut être déplacée verticalement. Depuis qu'il a été décrit, cet appareil a souvent été utilisé ; c'est à lui que j'avais

tout d'abord songé, en raison précisément de la difficulté de trouver des creusets résistant, à température élevée, à l'attaque des borates et des fluorures.

Mais, si l'emploi de cet appareil présente un certain avantage, il entraîne une grave difficulté. Pour maintenir le bain à une température élevée (de l'ordre de 1.000°), il faut employer un courant d'intensité d'autant plus grande que le bain est plus conducteur. Avec les bains bons conducteurs, le dégagement gazeux anodique, qui est fonction de l'intensité, est si abondant qu'il forme autour de l'anode une gaine isolante, déterminant l'arrêt de l'électrolyse. Cet « effet d'anode » se produit d'autant plus facilement que le bain est plus visqueux, comme c'est le cas pour les borates fondus.

Ceci explique pourquoi Zschille a eu tant de difficultés au début de ses recherches pour électrolyser le borax ; il a dû employer par la suite un appareil modifié, dans lequel le chauffage du bain est produit par un courant alternatif au moyen de deux baguettes de charbon traversant horizontalement le creuset ; mais ces baguettes sont assez rapidement détruites et l'emploi de cet appareil est délicat. Zschille n'est parvenu finalement qu'à électrolyser le borax, le borate de calcium, et des mélanges de ces borates avec l'anhydride borique.

Somme toute, l'appareil utilisé dans le seul travail important concernant l'électrolyse des borates ne me paraissait pas convenir à mes recherches. Voici la description de celui que j'ai construit, après une laborieuse mise au point.

Il comprend deux parties :

- 1° un four électrique de chauffage ;
- 2° un dispositif d'électrolyse.

Le four de chauffage est à résistance de charbon granulé. Il mesure : $45 \times 45 \times 32$ cm. Ses parois en briques réfractaires sont protégées extérieurement par une caisse en tôle, et garnies intérieurement d'une épaisse couche de magnésie

qui limite une cavité cylindrique centrale de 20 cm. de diamètre.

Un cylindre de terre réfractaire, grès de Hesse ou carborundum aggloméré, se trouve dans l'axe de cette cavité,

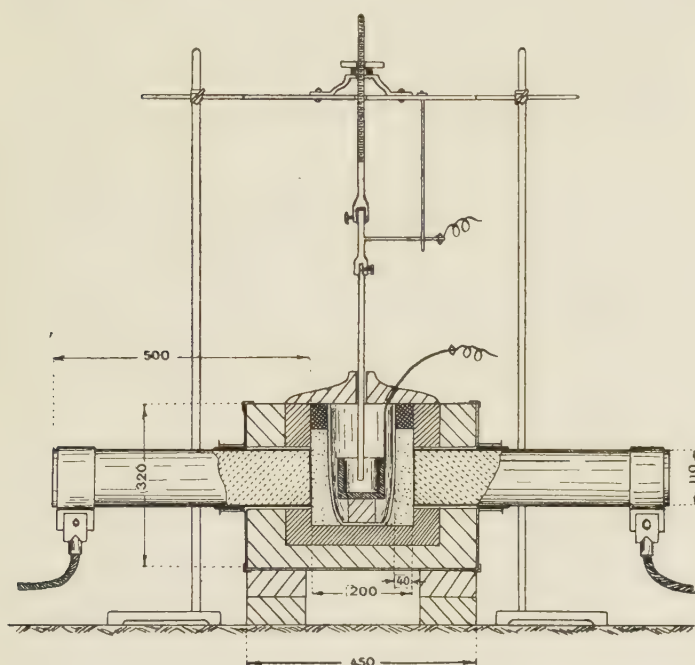


Schéma de l'appareil d'électrolyse

délimitant entre sa paroi extérieure et la paroi intérieure de la garniture de magnésie un espace annulaire de 40 mm. de largeur, rempli de charbon de cornue granulé.

C'est ce manchon de « kryptol » qui constitue la résistance de chauffage ; sa partie supérieure est protégée de l'action de l'air par une couche d'amiante. Deux plaques demi-circulaires permettent de couvrir le four.

Les électrodes sont constituées par deux gros cylindres de charbon de 11 cm. de diamètre et 50 cm. de long. Elles traversent horizontalement deux parois opposées du four et viennent au contact de la partie extérieure du charbon granulé. Chacune d'elles est munie à son extrémité libre d'une cosse en cuivre servant aux connexions.

Ce four, d'une puissance de 8 kW environ, est relié à un petit transformateur sous-volteur à tension variable qui fournit le courant alternatif de la ville sous 40 ou 50 volts.

Le dispositif d'électrolyse comprend les pièces suivantes :

a) un creuset en charbon de cornue, sur le pourtour duquel est serré un anneau formant corps avec une lame de tôle de fer reliée à l'un des pôles de la source de courant continu. (J'ai utilisé le plus souvent des creusets cylindriques ayant les dimensions suivantes : diamètre intérieur 46 mm., épaisseur 6 mm., hauteur 55 mm.) Ce creuset constitue l'une des électrodes.

b) une électrode mobile, baguette de charbon ou tige métallique pleine ou creuse avec circulation d'eau, est suspendue dans l'axe du creuset par le dispositif suivant.

c) deux supports métalliques verticaux munis de deux noix servant à fixer les deux extrémités amincies d'une règle plate horizontale percée en son milieu d'un trou cylindrique. Une tige métallique filetée s'engage dans ce trou, elle est supportée par une molette qui permet de la déplacer verticalement ; elle se termine à son extrémité inférieure par une mâchoire isolée, munie d'une vis de serrage qui permet de fixer l'électrode mobile. Une petite pièce de cuivre, soudée à la mâchoire, permet de relier l'électrode à l'autre pôle du générateur.

d) un ampèremètre, un voltmètre, un rhéostat, un compteur de quantité d'électricité « Stia », et un interrupteur sont placés dans le circuit d'électrolyse ; la température du bain est donnée par un couple thermoélectrique de Le Châtelier, dont la soudure est placée dans le bain si aucune

attaque n'est à craindre, ou dans une cavité pratiquée dans la paroi du creuset d'électrolyse lorsque le couple risque d'être détérioré, comme c'est habituellement le cas.

J'ai choisi un four de chauffage à résistance de charbon granulé parce qu'il permet d'atteindre des températures de l'ordre de 1.800° lorsqu'il est complètement fermé. Au cours d'une électrolyse, malgré les pertes de chaleur inévitables, le bain peut être facilement maintenu à des températures de 1.000 à 1.200° . Les fours à résistances métalliques donnent de moins bons résultats : leur puissance est généralement trop faible et l'on a toujours à craindre la fusion des résistances.

Comme récipients d'électrolyse, j'ai choisi des creusets de charbon de cornue. Les creusets métalliques (fer électrolytique, nickel, platine) sont en effet rapidement détériorés par les bains ou par les produits séparés aux électrodes ; de même, les creusets en matières réfractaires : quartz fondu, grès de Hesse, porcelaine, alundum sont fortement attaqués ; tous ces creusets ne permettent que des opérations de courte durée et contaminent les produits de l'électrolyse. Les creusets de charbon ne présentent pas ces inconvénients, cependant ils carburent parfois les produits obtenus et il faut les protéger de l'action de l'air.

L'appareil que j'ai décrit est très souple et d'un réglage facile. Le courant d'électrolyse étant indépendant du courant de chauffage, on peut faire varier à volonté son intensité ; on peut donc étudier dans de larges limites l'influence de la densité de courant aux électrodes. Si l'effet d'anode vient à se produire, on peut le faire disparaître sans craindre le refroidissement et la solidification du bain, en diminuant l'intensité et par suite la densité de courant.

Cet appareil permet d'effectuer des opérations de plusieurs heures avec un bon rendement, de sorte que l'on peut obtenir de notables quantités de produit. Il est simple, facile à construire et ses dimensions sont telles qu'il n'exige pas

de trop grandes quantités de matières premières quelquefois coûteuses. Il m'a permis de faire, rien que pour cette étude, plusieurs centaines d'électrolyses.

Bien qu'il ait été construit pour des recherches spéciales, il peut être utilisé pour la réalisation de la plupart des électrolyses classiques.

B. — MODE OPÉRATOIRE

Pour effectuer une électrolyse, on place le creuset de charbon de cornue contenant le mélange à traiter dans la chambre centrale du four de chauffage. On fait passer le courant alternatif : la température s'élève rapidement et le contenu du creuset ne tarde pas à fondre. On ajoute alors peu à peu le reste du produit, et l'on porte le bain fondu à la température choisie pour l'expérience. Après avoir disposé l'électrode mobile dans l'axe et à 15 mm. du fond du creuset, on coupe le courant de chauffage et l'on commence l'électrolyse après avoir établi les connexions de façon que le creuset de charbon de cornue joue le rôle d'anode ou de cathode et la tige centrale le rôle de cathode ou d'anode suivant les cas. Si l'effet Joule du courant d'électrolyse est insuffisant pour maintenir le bain à température convenable, on rétablit de temps à autre le courant de chauffage.

La fusion du bain demande 30 à 45 minutes et la durée de l'électrolyse peut atteindre trois ou quatre heures, si c'est nécessaire.

II. — Analyse du bore amorphe et de ses composés.

Après l'électrolyse, les produits formés sont séparés et purifiés par les traitements que j'indiquerai pour chacun

d'eux. Ils contiennent presque toujours du bore qu'il faut doser à l'état libre ou combiné.

Moissan (11) indiqua en 1893 la méthode d'analyse suivante du bore et de ses composés :

1° Attaque du produit par un oxydant qui transforme le bore en acide borique.

2° Séparation de l'acide borique formé, par entraînement au moyen de l'alcool méthylique, suivant la méthode de Rosenbladt (12) et de Gooch (13).

3° Dosage de cet acide par évaporation, sur un poids connu de chaux vive, du liquide alcoolique provenant des distillations. Le creuset de platine contenant la chaux est ensuite calciné jusqu'à poids constant ; l'augmentation de poids indique, en B^2O^3 , la quantité de bore fixée par la chaux.

Le dosage de l'acide borique par la chaux demande plusieurs jours et les résultats obtenus sont souvent inexacts, car il est difficile de décarbonater complètement la chaux et d'en peser 10 g. à poids constant.

On connaît aujourd'hui des méthodes volumétriques qui donnent des résultats plus certains. Elles consistent essentiellement à doser l'acide borique libre, ou mis en liberté dans une solution par un acide fort, au moyen d'une solution titrée de soude, en présence d'un alcool polyatomique : glycérine ou mannite.

Ces méthodes diffèrent seulement dans les détails de leur application, elles sont encore longues et délicates et demandent beaucoup de précautions. Dans les analyses que j'ai faites, j'ai suivi surtout les indications données par Kroll (14).

1. *Attaque des produits*

Le bore amorphe et la plupart des borures sont généralement attaqués avec facilité par l'acide azotique. Pour les

uns, l'attaque est violente, elle doit être faite avec de l'acide azotique étendu (20 %) et conduite avec beaucoup de précautions ; on la modère au besoin, en plongeant le flacon d'attaque dans un récipient contenant de l'eau froide.

Pour attaquer le bore amorphe, Zschille a préconisé l'emploi de l'eau oxygénée à 30 % ; il est préférable, comme le fait Kroll, d'utiliser de l'eau oxygénée additionnée d'une petite quantité d'acide azotique, par exemple : 30 cm³ d'eau oxygénée à 30 % et 5 à 10 gouttes d'acide azotique concentré pour 0 g. 1 à 0 g. 3 d'échantillon.

Avec certains borures, l'attaque est plus difficile : il faut employer l'acide azotique concentré, l'eau régale ou les mélanges d'acides azotique et sulfurique. Enfin, pour quelques autres, il faut avoir recours à une fusion alcaline oxydante, soit au moyen d'un mélange de carbonates et de nitrates alcalins, soit avec du peroxyde de sodium. Le produit de la fusion est alors repris par l'eau et acidulé avec précaution par l'acide azotique.

Si l'attaque par l'acide azotique ne laisse pas de résidu, comme c'est généralement le cas, on peut la faire directement dans le ballon de l'appareil de Moissan décrit ci-dessous. Il est préférable, surtout lorsqu'il y a un résidu, d'effectuer l'attaque dans une fiole conique munie d'un bon réfrigérant à reflux rodé, de façon à éviter les pertes dues aux projections des gouttelettes liquides ou à l'entraînement de l'acide borique par la vapeur d'eau. Après l'attaque, le réfrigérant est lavé avec soin, séparé de la fiole conique, et la solution obtenue est introduite dans le ballon à distiller après avoir été filtrée s'il y a un résidu.

2. Séparation de l'acide borique

a) *Description de l'appareil.* — Dans les traitements précédents, le bore a été transformé en acide borique ; celui-ci est alors séparé de la solution par des distillations avec l'al-

cool méthylique au moyen de l'appareil décrit par Moissan (11).

Cet appareil comprend essentiellement : 1° un ballon à distiller à long col, fermé par un bouchon rodé portant un tube à entonnoir à robinet ; 2° un réfrigérant descendant à serpentin, dont le tube à entonnoir supérieur est légèrement coudé pour être réuni au tube de dégagement du ballon ; 3° un bain de paraffine et un bec Bunsen placés sur un support mobile et permettant de chauffer le ballon.

Le liquide distillé est recueilli dans une fiole conique plongeant dans l'eau froide et fermée par un bouchon à deux trous traversés : l'un, par un tube à entonnoir réuni par un bouchon au tube inférieur du réfrigérant ; l'autre, par un tube de dégagement réuni à un tube à boules contenant une solution ammoniacale étendue.

Pour accélérer les distillations et éviter les soubresauts qui se produisent fréquemment, il est avantageux de faire circuler un lent courant d'air pendant l'opération. Dans ce but, j'ai modifié légèrement l'appareil de la façon suivante :

J'ai fermé le tube à entonnoir du ballon à distiller par un bouchon que traverse un tube de verre permettant l'accès de l'air dans l'appareil. Le courant d'air, fourni par une soufflerie, traverse un premier barboteur à potasse, puis un second contenant de l'alcool méthylique et, par le tube à entonnoir, arrive dans le ballon au sein du liquide à distiller.

Au lieu de recueillir, comme le fait Moissan, le liquide alcoolique distillé dans la fiole conique vide, je place dans celle-ci un excès d'une solution de soude et je fais plonger légèrement dans cette solution le tube à entonnoir adapté à la partie inférieure du réfrigérant ; cela permet de supprimer le tube à boules contenant de l'ammoniaque étendue, ainsi que le bouchon de la fiole conique.

b) *Mode opératoire*. — Le liquide azotique provenant de l'attaque est introduit dans le ballon. On le distille en le

chauffant à 150° au bain de paraffine et en faisant circuler un lent courant d'air que le robinet du tube à entonnoir permet de régler. Lorsque le ballon est à sec, on débouche son tube à entonnoir, on abaisse la fiole conique placée sous le réfrigérant, on éloigne le bain de paraffine et l'on introduit peu à peu dans le ballon 20 cm^3 d'alcool méthylique. On remet la fiole conique en place, on rétablit le courant d'air et l'on rapproche lentement le bain de paraffine. L'alcool méthylique distille rapidement en entraînant une partie de l'acide borique ; lorsque le ballon est à sec de nouveau on ajoute 10 cm^3 d'alcool méthylique et l'on recommence la distillation. On répète cette opération environ huit fois en ajoutant chaque fois 10 cm^3 d'alcool méthylique. Finalement, on recueille, sur une spatule de platine ou sur une petite bande de papier, quelques gouttes du liquide provenant de la dernière distillation et l'on vérifie qu'il ne donne pas, en brûlant, la flamme verte caractéristique du bore.

Par précaution, on fait une dernière distillation en ajoutant dans le ballon une goutte d'acide azotique concentré, puis 20 cm^3 d'alcool méthylique.

Ainsi, tout le bore que contenait le produit a été entraîné dans la fiole conique à l'état d'éther borique qui a été saponifié par la soude.

3. Dosage de l'acide borique

Le liquide de la fiole conique, qui doit être alcalin, est évaporé lentement à siccité dans une capsule de porcelaine. On reprend par l'eau le résidu refroidi, on fait passer la solution dans un erlenmeyer muni d'un bon réfrigérant à reflux, comme celui qui sert à l'attaque du produit. On neutralise avec précaution et acidule légèrement la solution par l'acide azotique en présence d'une goutte d'hélianthine, on ajoute 5 cm^3 d'eau oxygénée à 30 % et l'on fait bouillir la liqueur environ 20 minutes après avoir adapté

le réfrigérant. L'anhydride carbonique est complètement chassé et le liquide devient incolore. L'excès d'eau oxygénée ayant été détruit par l'ébullition, on laisse refroidir, on lave le réfrigérant à l'eau distillée bouillie pendant qu'il est encore en place, et l'on dose l'acide borique dans la fiole conique même, par une solution de soude environ $1/2$ normale dont le titre a été déterminé préalablement au moyen de borax ou d'acide borique purifiés par plusieurs cristallisations. A cet effet, on neutralise d'abord la liqueur par une solution de baryte en présence d'un goutte d'hélianthine, on ajoute ensuite 10 à 15 g. de mannite (0 g. 1 par cm^3 de liquide) et trois gouttes de phénolphthaléine, puis on fait couler la solution titrée de soude jusqu'à coloration rouge (L'hélianthine ajoutée précédemment ne gêne pas le titrage).

L'emploi de glycérine au lieu de mannite ne donne pas d'aussi bons résultats, car il faut en employer davantage : la solution devenant plus étendue, le virage est moins net.

Si la quantité de mannite est insuffisante la solution vire lentement au rose ; dans ce cas, on introduit dans la fiole une nouvelle quantité de mannite qui fait disparaître aussitôt la teinte rose, puis on continue à ajouter peu à peu la soude titrée jusqu'au moment où, par une seule goutte, on obtient une teinte rouge qui ne disparaît pas par une nouvelle addition de mannite. Le virage est très net.

La présence d'acide carbonique dans la solution gênant beaucoup le titrage, il faut avoir soin d'employer une solution de soude bien décarbonatée par la chaux ou le chlorure de baryum et de faire bouillir l'eau utilisée. On peut aussi employer avantageusement une solution titrée de baryte.

Dans ces conditions, la réaction de dosage correspond exactement à la formation du métaborate de sodium.

Pour que cette méthode donne de bons résultats il faut, comme l'ont montré MM. Copaux et Boiteau (15), déterminer le titre de la solution de soude non pas avec un acide fort, mais au moyen d'une solution contenant une quantité

connue d'acide borique, dans des conditions de concentration analogues à celles du dosage.

En tenant compte de toutes les indications précédentes, le dosage de l'acide borique se fait aussi exactement que celui d'un acide fort.

4. Dosage des métaux

Le résidu du ballon à distiller contient, à l'état de sels, les métaux qui étaient combinés au bore. On reprend ce résidu et l'on dose, par les méthodes habituelles, les éléments qu'il contient.

DEUXIÈME PARTIE

RECHERCHES SUR LA PRÉPARATION DU BORE

I. — Electrolyse des borates alcalins.

A. — HISTORIQUE

Il y a plus d'un siècle qu'ont été faites les premières tentatives de décomposition de l'acide borique et des borates alcalins par le courant.

Dès 1807, Davy (1) constate que l'acide borique ne conduit le courant qu'autant qu'il contient de l'eau ; en soumettant cet acide à l'action d'un courant intense, il obtient des traces d'un corps de couleur foncée qu'il considère comme étant du bore, celui-ci n'ayant pas encore été isolé.

En 1834, faisant passer le courant dans du borax fondu, Faraday (2) constate seulement un dégagement gazeux aux deux électrodes.

En 1861, Gérardin (3) publie les observations qu'il a faites en décomposant par le courant les sels oxygénés de sodium et de potassium. Pour le borax fondu, il remarque qu'un abondant dégagement d'oxygène se produit au pôle positif et qu'après l'expérience le « rhéophore » négatif est entouré d'un dépôt de bore amorphe.

Répétant cette expérience en 1888, Hampe (4) fait les mêmes observations.

En étudiant les différents moyens de préparer le bore, Moissan (5) reprend en 1892 les expériences de ses prédécesseurs. Il constate : « qu'on peut rendre conductrice une

masse d'acide borique en fusion en y ajoutant 20 % de son poids de borate de soude » et qu' « un courant de 35 A., traversant ce liquide pâteux, met en liberté, au pôle négatif, une petite quantité de sodium qui s'unit aussitôt à l'électrode de platine pour former un alliage facilement fusible. Autour du pôle positif, on voit se dégager des bulles d'oxygène et se former un nuage de bore amorphe. Seulement, dans les conditions où l'on opère, à la température de 1.200° , la majeure partie du bore mise en liberté se recombine à l'oxygène avec une incandescence très vive. La poudre légère, de couleur marron clair, que l'on obtient après lessivage à l'eau bouillante, présente bien les qualités du bore pur, mais sa quantité a été trop faible pour en déterminer la composition ».

En 1913, Stähler et Elbert (6) parviennent cependant à préparer une certaine quantité de bore en électrolysant du borax fondu dans un creuset en grès de Hesse, mais n'obtiennent qu'un rendement de 12,1 % du rendement théorique.

La même année, Zschille (7) publie un important mémoire qu'il intitule « Électrolyse des borates fondus ». En réalité, il n'est parvenu à électrolyser que le borax, seul ou additionné d'anhydride borique ou de borate de calcium. Il expose longuement les nombreuses difficultés qu'il a rencontrées dans ces expériences, et donne finalement l'analyse du bore qu'il a pu recueillir dans quelques essais : ce produit contient 61,13 % de bore.

Enfin dans une étude récente, en comparant les différents procédés de préparation du bore, H. Kahlenberg (8) est amené à faire quelques essais d'électrolyse.

Il décompose, dans de petits creusets de porcelaine, les borates de sodium et de potassium, et des mélanges d'anhydride borique avec des sels alcalins (NaCl , KCl , K^2CO^3 , K^2SO^4) ou du CaCl^2 . Il obtient de petites quantités de bore, contaminé le plus souvent par du silicium provenant des

creusets, par du charbon provenant de l'anode ou par le métal de la cathode. Il en conclut que la préparation du bore par ces procédés est difficile et n'a pas de valeur pratique.

En résumé, la plupart des auteurs précédents s'accordent à dire que dans l'électrolyse des borates de sodium et de potassium, un dégagement d'oxygène se produit à l'anode pendant qu'à la cathode se sépare du bore impur et difficile à recueillir. Par contre, c'est autour de l'anode que Moissan a vu se former un « nuage de bore amorphe ».

A l'exception de Zschille, ces auteurs ne donnent que très peu d'indications sur les appareils qu'ils emploient, sur les conditions dans lesquelles ils opèrent, et sur la teneur en bore des produits qu'ils obtiennent. Les données que nous possédons sur ce sujet sont donc encore fort incomplètes sinon contradictoires ; il m'a paru intéressant d'essayer de les compléter et de les préciser.

B. — ÉLECTROLYSE DU BORAX : $\text{Na}^2\text{O} \cdot 2\text{B}^2\text{O}^3$

La plupart des auteurs que j'ai cités admettent la séparation du sodium à la cathode, mais aucun d'eux ne l'a mise en évidence ; c'est ce que je me suis d'abord proposé de faire (16).

Pour cela il faut opérer à une température inférieure à 880° , point d'ébullition du sodium. Mais, au-dessous de cette température, le borax est si pâteux que son électrolyse est impraticable. On peut cependant tourner la difficulté et recueillir du sodium en refroidissant seulement la cathode et en maintenant le bain à une température suffisamment élevée pour que le dégagement d'oxygène à l'anode puisse se faire aisément.

J'ai employé comme anode un creuset de charbon et comme cathode une tige de fer creuse, à l'extrémité inférieure de laquelle est soudé à l'autogène un petit cylindre

plein, en fer, de 25 mm. de longueur et 12 mm. de diamètre. Pénétrant par l'extrémité supérieure, un tube de cuivre d'un diamètre plus faible est disposé à l'intérieur de cette cathode et vient déboucher au voisinage du petit cylindre de fer ; il permet l'arrivée d'un courant d'eau qui sort par un tube latéral soudé près de l'extrémité supérieure de la cathode. Au moyen de ce dispositif voici comment on peut conduire l'expérience.

On fond dans le creuset 130 g. de borax anhydre et l'on maintient la température à 900°. On fait plonger la cathode de 20 mm. dans le sel fondu et, après 15 minutes environ, on fait passer dans celle-ci un très faible courant d'eau. Dans ces conditions, il se forme sur la partie de la surface du bain entourant la cathode, une croûte solide de borax qui protège de l'oxydation les parties sous-jacentes. Autour de la partie immergée du petit cylindre de fer, le borax reste à l'état pâteux, sa température étant comprise entre 750° et 800°. A ce moment, on commence l'électrolyse en faisant passer un courant de 2 A. 5 sous 4 volts.

A la fin de l'opération, dont la durée est généralement de deux heures, on augmente la vitesse de circulation de l'eau et l'on relève très lentement la cathode de manière à former tout autour des produits séparés une couche d'électrolyte solidifié. On retire ainsi une boule de la grosseur d'une noix.

Si, après refroidissement complet, on brise cette boule, voici ce que l'on observe autour de l'extrémité de la cathode en allant de l'intérieur vers l'extérieur :

- 1° une couche de sodium pur ;
- 2° une couche plus importante de sodium mêlée de bore ;
- 3° une mince couche de bore ;
- 4° une couche d'électrolyte solidifié.

Parfois, la boule renferme plusieurs grammes de sodium et ne contient que très peu de bore à sa périphérie.

On peut encore observer la séparation du sodium de la façon suivante. La température de la cathode étant voisine

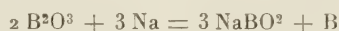
de 900°, si l'on fait passer un courant beaucoup plus intense, de 20 ou 25 ampères par exemple, de petits globules de sodium viennent brûler à la surface du bain autour de la cathode, avec une flamme jaune caractéristique en donnant des vapeurs blanches qui prennent à la gorge.

Ces expériences montrent manifestement :

1° que dans une première phase, c'est-à-dire par réaction primaire, l'électrolyse du borax donne du sodium à la cathode ;

2° que dans une seconde phase, c'est-à-dire par réaction secondaire, le sodium réagit sur le bain environnant et met du bore en liberté.

C'est alors la réaction classique de Sainte-Claire-Deville et Wöhler :



qui se produit à la cathode.

Si l'on opère à des températures plus élevées en diminuant ou même en supprimant le refroidissement de la cathode, la réduction est facilitée : la proportion de sodium diminue rapidement et celle de bore augmente ; lorsque la température de la cathode dépasse 900° on n'obtient plus que du bore.

Par exemple le bain étant à 950°, j'ai obtenu avec une cathode refroidie et un courant de 2 A. 5, après 2 heures, 0 g. 680 de bore et une petite quantité de sodium (essai n° 2) ; avec une cathode non refroidie et à 1.000°, la quantité d'électricité utilisée étant la même, j'ai recueilli 0 g. 760 de bore (essai n° 4). Dans ce dernier cas, pour retirer le produit du bain, on établit le courant d'eau seulement à la fin de l'expérience de façon à solidifier l'électrolyte autour de la cathode (essais n°s 3 et 4). Le tableau suivant résume quelques essais caractéristiques.

N ^{os} des essais	Bains	Temp. du bain	Ten- sion	Inten- sité	Durée	Poids du pro- duit	Teneur en bore	Rende- ment du cou- rant
1	Na ² O, 2 B ² O ³	°C 900	V. 5,3	A. 2,8	h. m. 1 15	g. 0,386	o/o 50,6	o/o 41,5
2	id.	950	4,3	2,5	2	0,680	53,6	54,2
3	id.	950	3,4	2,5	1 45	0,655	55,4	62,7
4	id.	1.000	2,5	3,3	1 30	0,760	56,8	64,1

Les produits recueillis à la cathode ont été traités d'abord par l'acide chlorhydrique étendu, puis trois fois par ce même acide concentré et bouillant, et deux fois à chaud par l'acide fluorhydrique. Ils ont été finalement lavés, desséchés à l'étuve à 110° et analysés. Leurs teneurs en bore sont comprises entre 50 et 60 %. Ils contiennent en outre, comme principales impuretés : du carbone, du fer, du sodium, de l'oxygène et de l'eau qui ne peut être complètement enlevée que par un chauffage prolongé à 110° dans le vide. Voici par exemple l'analyse complète du produit obtenu dans l'essai n° 4 :

B = 56,8 o/o, C = 11,5 o/o, H²O = 9,1 o/o, Na = 6,0 o/o,
Fe = 3,2 o/o, O (par différence) = 13,4 o/o.

Ces résultats sont tout à fait comparables à ceux qui ont été trouvés : d'une part par Zschille (7) (B = 61 %) pour le bore préparé par électrolyse, d'autre part par Moissan (5) (B = 62,5 %) et Kroll (14) (B = 49,2 %) pour le bore provenant de la réduction de l'anhydride borique par le sodium métallique d'après la méthode de Sainte-Claire-Deville et Wöhler.

L'addition de fluorure de sodium au borax ne présente pas d'avantage ; les bains deviennent plus fluides et plus conducteurs mais les pertes de bore deviennent aussi plus

importantes ; en outre, la désagrégation des creusets est beaucoup plus rapide.

Pour que le rendement ne soit pas trop faible il faut que la température à laquelle on opère ne soit pas trop élevée, de façon que le bain reste suffisamment visqueux autour de la cathode et retienne le bore séparé. A des températures de 1.100 ou 1.200° on ne peut recueillir que très peu de produit : le bain étant trop fluide, la majeure partie du bore séparé est entraînée par convection vers l'anode, où elle brûle. Très souvent aussi, la cathode de fer fond en se combinant avec une partie du bore. On ne peut donc opérer qu'entre des limites de température assez voisines : 900 et 1.000° environ.

Toujours à cause de l'entraînement vers l'anode du bore séparé, on ne peut pas non plus employer des courants d'intensité trop grande, car on augmenterait par là-même la violence des courants de convection et les pertes de bore. C'est pour cette raison que j'ai opéré avec des courants de faible intensité.

Toutes ces observations expliquent que Moissan ait pu voir se former un nuage de bore amorphe à l'anode et qu'il n'ait pu recueillir que de très faibles quantités de bore ; il opérait à une température trop élevée (1.200°) avec des courants trop intenses (35 A.) : une partie du bore séparé (non le sodium) se combinait au platine de la cathode pour donner un alliage facilement fusible, et l'autre partie était entraînée par les courants de convection autour de l'anode. L'apparente contradiction des observations de Moissan avec les observations des autres auteurs est ainsi facilement expliquée.

C. — ÉLECTROLYSE DU BORATE DE POTASSIUM $K^2O.2B^2O^3$

Il est moins facile que pour le borax d'observer la séparation du métal alcalin par réaction primaire, car le point

d'ébullition du potassium (762°) est notablement inférieur à la température à laquelle peut s'effectuer l'électrolyse (850° environ). Aussi, en employant une cathode refroidie j'ai recueilli une masse grise ne renfermant pas de potassium à l'état métallique. Cette masse pulvérisée et traitée par l'acide chlorhydrique et l'acide fluorhydrique laisse un résidu noir, qui a été purifié, desséché à l'étude à 110° et analysé.

Voici les résultats obtenus dans l'une de ces expériences :

Bain	Temp. du bain	Ten- sion	Inten- sité	Durée	Poids du pro- duit	Teneur en bore	Pende- ment du courant
$K^2O, 2 B^2O^3$	$980^{\circ}C$	2 V. 8	3 A. 3	1 h. 20 m.	1 g. 220	26,0 o/o	57,7 o/o

Le produit obtenu par électrolyse du borate de potassium est très impur, il contient notamment une forte proportion de charbon comme le montre l'analyse suivante :

$$B = 26,0 \text{ o/o}, C = 53,5 \text{ o/o}, H^2O = 6,2 \text{ o/o}, K = 3,7 \text{ o/o}, \\ Fe = 0,7 \text{ o/o}, O \text{ (par différence)} = 9,9 \text{ o/o}.$$

Si l'on calcule la teneur en bore après avoir déduit l'insoluble du poids de l'échantillon on trouve : 58,4 %, ce qui montre qu'abstraction faite des impuretés provenant du creuset, le bore est encore très impur. D'ailleurs, Moissan n'a trouvé que 40,7 % pour la teneur en bore du produit qu'il a préparé d'après la méthode de Gay-Lussac et Thénard, en réduisant l'anhydride borique par le potassium métallique. Ces résultats sont du même ordre et sont comparables à ceux que donne l'analyse du bore provenant de l'électrolyse du borax.

Pour éviter la présence du charbon, j'ai fait d'autres expériences dans lesquelles j'ai employé comme cathodes des

creusets en fer électrolytique. Les résultats n'ont pas été meilleurs : le creuset est corrodé par le bain au niveau de la surface libre de celui-ci et c'est surtout du fer que l'on recueille.

D. — ÉLECTROLYSE DU BORATE DE LITHIUM : $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$

Cette électrolyse n'a pas encore été faite, pourtant le borate de lithium est assez facilement fusible : il donne vers 1.000° une masse homogène et relativement fluide.

J'ai d'abord employé comme bain le borate seul, et comme cathode une baguette de fer refroidie (essai n° 1) ; puis, ayant constaté que les mélanges de borate et de fluorure de lithium ne désagrègent presque pas les creusets de charbon pendant l'électrolyse, j'ai pu, dans d'autres expériences, utiliser ces mélanges comme électrolytes. Une baguette de fer non refroidie (essai n° 2) et un creuset de charbon (essai n° 3) servent de cathodes, l'anode étant, dans ce dernier cas, une baguette de charbon.

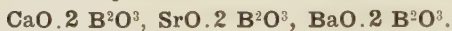
Nos des essais	Bains	Temp.	Ten- sion	Inten- sité	Durée	Poids du pro- duit	Teneur en B	Rende- ment du cou- rant
1	$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3$	$^\circ\text{C}$ 980	V. 4,8	A. 2,8	h. m 1 30	g. 0,425	0/0 69,2	0/0 52,0
2	$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3$ + LiF	1.000	3,7	20,0	2 30	3,202	76,2	36,2
3	id.	1.000	5,0	21,0	2 45	2,830	82,9	30,0

Lorsqu'on emploie une cathode centrale en fer, le produit séparé forme sur celle-ci une boule compacte, aussi bien dans l'essai n° 2 que dans l'essai n° 1 ; on peut donc sans inconvénient utiliser des courants assez intenses sans qu'il y ait entraînement du produit vers l'anode comme dans

l'électrolyse des borates de sodium et de potassium. Lorsqu'on brise la boule cathodique, on constate qu'elle est formée d'un dépôt jaune verdâtre au voisinage immédiat de la tige de fer et d'un dépôt noir extérieur. Traités par l'eau, les fragments donnent un faible dégagement gazeux contenant des hydrocarbures ; traités par l'acide chlorhydrique, ils laissent un résidu noir qui a été purifié, lavé, desséché et analysé.

Comme l'indique le tableau, les teneurs en bore des produits recueillis dans les trois essais précédents sont nettement supérieures à celles des produits obtenus par électrolyse des borates de sodium et de potassium, mais le rendement n'est pas meilleur. L'échantillon provenant de l'essai n° 3 est le plus riche en bore : il contient en outre une assez forte proportion de lithium (9,4 %) et semble formé d'un mélange de bore et de borure de lithium.

II. — Electrolyse des borates alcalino-terreux :



A. — ÉLECTROLYSES

L'électrolyse de ces borates présente de plus grandes difficultés que celle des borates alcalins parce qu'ils fondent à plus haute température. Elle n'est guère possible qu'au-dessus de 1.000° , encore les bains restent-ils visqueux et les baguettes de fer employées comme cathodes ou les lames de tôle servant de prises de courant fondent-elles assez souvent, ce qui entraîne l'arrêt de l'expérience. J'ai pu néanmoins effectuer l'électrolyse des trois borates alcalino-terreux en utilisant comme cathodes : 1° des baguettes de fer (essais n°s 1, 3, 5) et 2° des creusets de charbon (essais n°s 2, 4 et 6). Les anodes sont constituées dans le premier cas par les creusets de charbon, dans le deuxième cas par des baguettes de charbon.

N ^{os} des essais	Bains	Temp.	Ten- sion	Inten- sité	Durée	Poids du pro- duit	Teneur en bore	Teneur en métal
		°C	V.	A.	h. m.	g.	o/o	o/o
1	CaO, 2 B ² O ³	1.100	8,5	7,5	2	1,65	73,2	25,9
2	id.	1.100	12,5	20,0	1 45	2,50	68,4	30,4
3	SrO, 2 B ² O ³	1.100	7,0	12,0	2	2,45	51,3	47,9
4	id.	1.050	13,2	20,0	2 30	3,72	49,2	49,3
5	BaO, 2 B ² O ³	1.050	12,0	9,5	2	2,31	44,6	54,6
6	id.	1.000	15,0	20,0	2 30	5,81	49,2	49,5

Dans tous ces essais j'ai obtenu, en traitant le produit cathodique par l'acide chlorhydrique étendu, un résidu noir constitué par un mélange de bore amorphe impur et de cristaux de borure.

Ainsi, malgré que le calcium, le strontium et le baryum, à l'état naissant, réduisent facilement l'anhydride borique, ils ne peuvent être employés pour la préparation du bore parce qu'ils se combinent trop facilement avec lui pour former des borures, de sorte que les produits obtenus contiennent une forte proportion du métal. L'addition aux borates alcalino-terreux des fluorures correspondants facilite encore cette formation ; c'est ainsi que j'ai été amené à étudier la préparation des borures des métaux alcalino-terreux par électrolyse ; cette étude sera résumée dans la troisième partie de ce mémoire.

B. — ÉTUDE DES RÉACTIONS CATHODIQUES

Lorsqu'on électrolyse les tétraborates alcalino-terreux en utilisant une baguette de fer comme cathode, il se forme, à l'extrémité de celle-ci, une petite boule solide et adhérente

que l'on peut retirer du bain liquide. Je vais montrer que l'analyse de cette boule permet d'établir les réactions qui se produisent à la cathode.

Brisée au marteau, elle est grise, presque noire et présente un aspect cristallisé. Traitée par l'acide chlorhydrique, elle laisse un résidu de bore amorphe et de cristaux de borure dont j'ai donné l'analyse globale dans le tableau précédent.

Partant d'un poids connu d'un fragment de boule cathodique obtenue par électrolyse du tétraborate de calcium, je l'ai traité par l'acide chlorhydrique, j'ai isolé et pesé le résidu de bore et de borure et j'ai cherché, en faisant l'analyse de la solution, à déterminer la composition du sel dissous par l'acide : j'ai trouvé $\text{CaO} : 42,6 \%$, $\text{B}^2\text{O}^3 : 57,2 \%$. Ce sel a donc une composition très voisine de celle du métaborate de calcium (théorie : $\text{CaO} = 44,6 \%$, $\text{B}^2\text{O}^3 = 55,4 \%$). L'analyse de deux autres fragments a donné les mêmes résultats.

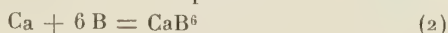
L'écart entre la composition du sel de la boule et la composition du métaborate pur est évidemment dû à ce fait qu'au moment de sa formation le métaborate emprisonne, avec le bore et le borure séparés, une certaine quantité de bain fondu plus riche en B^2O^3 et moins riche en CaO . Le calcul montre que la boule est formée de $87,5 \%$ de métaborate et $12,5 \%$ de tétraborate. Le métaborate n'étant liquide qu'au-dessus de 1.100° , si l'on effectue l'électrolyse à une température inférieure, il se sépare à l'état solide autour de la cathode. Ainsi se trouve expliquée la formation de la boule cathodique.

Pour interpréter les résultats précédents, on est conduit à admettre les réactions cathodiques suivantes :

- a) du calcium se sépare par réaction primaire ;
- b) une partie de ce calcium réagit sur B^2O^3 pour donner du bore et du métaborate de calcium :

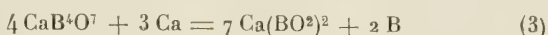


c) l'autre partie du calcium se combine à la presque totalité du bore obtenu dans la réaction précédente :



Dans la réaction (1) j'ai admis que le calcium réagit non pas sur du tétraborate, mais sur de l'anhydride borique. Cette hypothèse peut se justifier de la façon suivante.

Supposons que le bore provienne de la réaction secondaire du calcium sur des molécules de tétraborate, l'équation serait :



Il se formerait alors, pour deux atomes de bore séparé (que ce bore soit finalement à l'état libre ou combiné), sept molécules de métaborate, tandis qu'il ne s'en forme que trois molécules dans la première hypothèse (réaction 1).

Le rapport du poids de bore total : B, au poids de métaborate formé : P, serait :

$$\frac{\text{B}}{\text{P}} = \frac{1}{17} \quad \text{dans l'équation (1)}$$

$$\frac{\text{B}}{\text{P}} = \frac{1}{40} \quad \text{dans l'équation (3)}$$

Or, en traitant des fragments de boules cathodiques provenant de trois essais différents, voici les résultats que j'ai obtenus :

N ^{os} des essais	Poids des fragments	Poids du résidu	Teneur en bore	Poids de bore à l'état pur B	Poids de métaborate P	$\frac{\text{B}}{\text{P}}$
1	g. 14,320	g. 1,050	0/0 73,2	g. 0,761	g. 11,620	$\frac{1}{15}$
2	14,770	1,136	72,7	0,825	13,070	$\frac{1}{15}$
3	a 0,868	0,065	72,3	0,470	0,793	$\frac{1}{17}$
	b 0,824	0,052	72,3	0,376	0,676	$\frac{1}{18}$

C'est donc probablement la réaction (1) qui se produit et l'on peut dire qu'électrolyser le borate de calcium, c'est réduire l'anhydride borique par le calcium à l'état naissant.

III. — Préparation du bore amorphe par réduction de l'anhydride borique au moyen de l'aluminium à l'état naissant.

Par analogie avec les expériences précédentes, j'ai d'abord tenté de faire l'électrolyse d'un borate d'aluminium. Mais, comme l'a constaté Guertler, l'alumine est très peu soluble dans l'anhydride borique fondu, tout au moins jusqu'à 1.400°. Ebelmen a cependant signalé la formation d'un borate d'aluminium, mais il opérait à des températures beaucoup plus élevées, auxquelles l'électrolyse n'est guère possible.

J'ai alors essayé de fondre des mélanges d'alumine, d'anhydride borique et de fluorure d'aluminium. Cette fusion se produit avec un abondant dégagement de fluorure de bore et donne une masse extrêmement pâteuse qui, même à 1.100°, ne peut pas être électrolysée. Mais si l'on ajoute du fluorure de sodium au mélange précédent, on obtient, à la condition que la proportion d'alumine ne soit pas trop forte, un bain fluide et transparent dans lequel il devient facile, au-dessus de 900°, de faire passer le courant.

J'ai d'abord fait l'électrolyse de deux de ces mélanges, le premier étant formé de cryolithe, d'alumine et d'anhydride borique (essai n° 1), le second comprenant les mêmes constituants avec une proportion moins grande de fluorure de sodium. Dans un troisième essai, j'ai remplacé l'anhydride borique par du borax, et dans un quatrième j'ai simplement dissous de l'alumine dans un mélange équimoléculaire de borax et de fluorure de sodium. Dans les essais 1 et 3, j'ai employé une baguette de fer non refroidie

comme cathode, dans les essais 2 et 4, c'est le creuset de charbon qui a joué ce rôle. Dans tous les cas j'ai employé environ 200 g. de chacun des mélanges dont les compositions moléculaires sont indiquées dans le tableau suivant, avec les résultats obtenus :

N ^{os} des essais	Composition des bains mol.-gr.	Temp.	Ten- sion	Inten- sité	Durée	Poids du pro- duit	Teneur en bore	Rende- ment du cou- rant
1	$\frac{1}{3}$ Al ² O ³ + 2 B ² O ³ + AlF ³ . 3 NaF.	°C 960	V. 3,0	A. 11,0	h. 1	g. 0,375	0/0 73,9	0/0 18,7
2	$\frac{1}{3}$ Al ² O ³ + 2 B ² O ³ + AlF ³ + NaF.	950	6,0	22,5	2	1,740	82,2	23,6
3	$\frac{1}{3}$ Al ² O ³ + Na ² O. 2 B ² O ³ + AlF ³ . 3 NaF.	900	3,5	10,0	1	0,350	72,4	18,8
4	$\frac{1}{3}$ Al ² O ³ + Na ² O. 2 B ² O ³ + NaF.	950	5,5	24,0	2	2,210	83,7	28,6

Dans toutes ces expériences, il s'est produit du bore amorphe que j'ai isolé par des traitements répétés à l'acide chlorhydrique. Je l'ai purifié par lévigation de façon à le séparer des particules de charbon provenant du creuset, puis je l'ai desséché à l'étude à 110° jusqu'à poids constant.

L'analyse montre que les teneurs en bore des produits obtenus dans les essais n^{os} 2 et 4 sont remarquablement élevées : 82,2 % et 83,7 %. L'impureté principale est l'aluminium : 6,1 % et 4,3 %. Dans les essais n^{os} 1 et 2 les produits obtenus sont beaucoup moins riches en bore ; cela tient sans doute à ce qu'en retirant la cathode du bain, même avec précaution, le bore s'oxyde partiellement ; il se forme aussi une petite quantité d'azoture de bore que

l'on retrouve dans le résidu de l'attaque, au début de l'analyse.

En employant des baguettes de fer comme cathodes, je n'ai pas constaté, à leur extrémité, la formation de sel solide comme dans l'électrolyse des borates alcalino-terreux ; aussi, n'adhérant pas à ces baguettes, le bore est difficile à retirer du bain et le rendement est très faible.

En utilisant des creusets de charbon comme cathodes, les résultats sont meilleurs. Cependant, bien qu'ils soient peu attaqués par les bains, ces creusets se fendent souvent. Pour isoler le bore il suffit, après refroidissement, de briser le creuset et la masse solide qu'il contient et de traiter les fragments par l'acide chlorhydrique.

En résumé, j'ai pu réduire l'anhydride borique par l'aluminium à l'état naissant, en électrolysant l'alumine dissoute dans des bains constitués par des mélanges d'anhydride borique et de cryolithe, ou mieux par des mélanges de borax et de fluorure de sodium.

Je n'ai obtenu ni le « bore graphitoïde », ni le « bore adamantin » de Sainte-Claire-Deville et Wöhler, mais du bore amorphe beaucoup plus pur.

IV. — Préparation du bore amorphe par réduction de l'anhydride borique au moyen du magnésium à l'état naissant.

A. — ÉLECTROLYSE DES MÉLANGES DE MAGNÉSIE ET D'ANHYDRIDE BORIQUE FONDUS

1° *Expériences.* — Les mélanges d'anhydride borique et de magnésie donnent des bains pâteux, qui ne sont d'ailleurs pas homogènes à toutes les températures. Il faut opérer à des températures voisines de 1.100° pour que l'électrolyse puisse se faire aisément ; même dans ces conditions, le bain reste visqueux, l'effet d'anode se produit facilement et la cathode de fer ou la tôle de prise de courant fondent

souvent. J'ai pu cependant effectuer quelques électrolyses dans les conditions suivantes :

Composition du bain (mol.-gr.)	Température	Tension moyenne	Intensité moyenne	Durée
MgO = 5,120	1.000	25,0	100,5	1.000

A la fin de chaque expérience, j'ai retiré du bain, pendant qu'il était encore fondu, la baguette de fer servant de cathode. Une boule solide, gris ardoise, s'était formée à son extrémité. Pulvérisée et traitée par l'acide chlorhydrique, cette boule laisse un résidu de bore amorphe que j'ai purifié, desséché à l'étuve et analysé. Sa teneur en bore est de 88,2 %.

5° *Essai d'interprétation des réactions cathodiques.* —

En analysant la liqueur chlorhydrique provenant du traitement de deux fragments de la boule cathodique, j'ai trouvé comme teneur en oxyde de magnésium :

MgO : 42,3 o/o et MgO : 42,9 o/o

alors que celle du bain était seulement de 22,4 %.

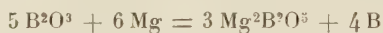
Comme dans le cas de l'électrolyse du tétraborate de calcium, la région cathodique s'est donc fortement enrichie en oxyde et cet enrichissement a déterminé la formation de cristaux solides groupés en boule autour de la cathode.

Ces cristaux, prenant naissance en même temps que le bore se sépare, emprisonnent celui-ci ; ils retiennent en outre une certaine quantité du bain qui reste à l'état liquide et permet le passage du courant. La boule cathodique comprend donc trois constituants : du bore amorphe, un borate de magnésium cristallisé plus riche en MgO que le bain primitif et une certaine quantité de ce bain.

Quel est le borate cristallisé ? Il ne m'a pas été possible de le séparer et de l'analyser. Mais ce n'est certainement pas

du métaborate de magnésium, car même en admettant que ce sel constitue la totalité de la boule cathodique, la teneur de celle-ci en oxyde ne dépasserait pas 36,66 % (teneur en MgO du métaborate de magnésium pur). Or l'analyse a donné une teneur moyenne de 42,6 %. C'est donc très probablement le pyroborate $2\text{MgO} \cdot \text{B}^2\text{O}^3$, c'est-à-dire celui que l'on obtient en refroidissant une dissolution d'oxyde de magnésium dans l'anhydride borique en excès, et dont la teneur en oxyde est 53,65 % (Guertler).

Dans ce cas, la boule cathodique serait constituée par 64,7 % de pyroborate et 35,3 % de bain, la composition de celui-ci ayant été maintenue constante. Si l'on admet alors que le bore prend naissance par réaction secondaire du magnésium sur l'anhydride borique avec formation de pyroborate de magnésium, l'équation de la réaction s'écrit :



C'est bien ce que semble confirmer le calcul du rapport du poids de bore séparé au poids de pyroborate formé. D'après l'équation de la réaction ce rapport serait :

$$\frac{\text{B}}{\text{P}} = \frac{4 \text{B}}{3 \text{Mg}^2\text{B}^2\text{O}^5} = \frac{43,28}{450,84} = \frac{1}{10}$$

Or, les résultats trouvés pour trois fragments de boules cathodiques sont les suivants :

N ^{os} des essais	Poids des fragments	Poids du résidu	Teneur en bore	Poids de bore à l'état pur B	Poids de pyroborate P	$\frac{\text{B}}{\text{P}}$
1	g. 0,604	g. 0,036	0/0 88,2	g. 0,032	g. 0,367	$\frac{1}{11}$
2	0,651	0,041	88,2	0,036	0,395	$\frac{1}{11}$
3	0,647	0,044	88,2	0,039	0,390	$\frac{1}{10}$

Comme on le voit, la concordance des résultats de l'expérience et des résultats théoriques est satisfaisante.

Il y a d'ailleurs une autre raison pour ne pas faire intervenir dans l'équation de réduction, comme on le fait habituellement, la formation de métaborate : c'est que l'existence même de ce sel a été fortement mise en doute par les travaux de M. Le Châtelier (17). A la suite de ces travaux et de ceux de Guertler (9) on n'admet plus que l'existence du pyroborate et de l'orthoborate de magnésium.

En résumé, lorsqu'on électrolyse la magnésie dissoute dans l'anhydride borique fondu, tout se passe comme si elle était dissociée en ions Mg^{++} et O^{--} et comme si le magnésium, séparé à l'état naissant par réaction primaire, réagissait sur l'anhydride borique pour donner du bore amorphe et du pyroborate de magnésium pendant que l'oxygène se dégage à l'anode.

Finalement, ce sont les produits de la décomposition de l'anhydride borique que l'on recueille. Cette électrolyse est donc analogue à celle d'un hydrate dissous dans l'eau, et dans laquelle on recueille également les produits de la décomposition du dissolvant : hydrogène à la cathode, oxygène à l'anode.

B. — ÉLECTROLYSE DES MÉLANGES DE MAGNÉSIE, D'ANHYDRIDE BORIQUE ET DE FLUORURES

L'addition d'un fluorure aux mélanges de magnésie et d'anhydride borique facilite beaucoup l'électrolyse, car les bains deviennent alors homogènes, plus fusibles et moins visqueux.

J'ai fait l'électrolyse des mélanges $MgO + 2B^2O^3$ auxquels j'ai ajouté : soit du fluorure de magnésium (18), soit un fluorure alcalin, soit un fluorure alcalino-terreux. Dans la plupart des expériences, j'ai utilisé des baguettes de fer comme cathodes, les creusets de charbon jouant le rôle

d'anodes. Exceptionnellement, je me suis servi comme cathode d'une baguette de charbon (essai n° 4), pour pouvoir opérer à une température plus élevée, ou bien encore du creuset de charbon (essai n° 5) pour diminuer la densité de courant cathodique. Ces expériences sont résumées dans le tableau suivant :

Nos des essais	Composition des bains (mol. gr)	Temp.	Ten- sion	Inten- sité	Durée	Poids du pro- duit	Teneur en bore	Rende- ment du cou- rant
1	MgO + 2 B ² O ³ + MgF ² .	°C. 1.050	V. 8,0	A. 14,0	h. m 1 30	g. 2,972	o/o 85,0	o/o 89,3
2	id.	1.100	5,7	8,5	2	2,410	88,9	93,7
3	id.	1.100	6,0	12,0	1	1,673	92,2	95,2
4	id.	1.150	8,5	25,0	2	5,505	91,1	80,0
5	id.	1.100	10,0	17,0	2	4,650	89,1	90,6
6	MgO + 2 B ² O ³ + 3 MgF ² .	950	5,5	20,0	1	2,921	84,8	92,0
7	MgO + 2 B ² O ³ + NaF.	950	6,0	19,5	1 30	3,813	81,8	79,8
8	MgO + 2 B ² O ³ + KF.	950	5,0	19,0	1	1,532	83,8	50,1
9	MgO + 2 B ² O ³ + LiF.	1.000	5,5	20,0	2 30	5,582	86,1	71,4
10	MgO + 2 B ² O ³ + CaF ² .	1 000	7,5	20,0	2 30	6,920	61,9	63,7

Ici encore, il se forme à l'extrémité des baguettes de fer des boules solides, très adhérentes, dont la grosseur augmente avec la durée de l'expérience. Leur poids est de l'ordre de 50 à 60 g. pour un essai de 2 heures et une intensité moyenne de 10 ampères. Dans toutes ces expériences la formation de « boules cathodiques » est particulièrement nette. C'est un phénomène vraiment curieux qui modifie à peine la marche de l'électrolyse : l'intensité restant constante, la tension n'est guère plus élevée à la fin qu'au

début de l'expérience. Grâce à lui, on peut retirer les cathodes du bain fondu sans craindre ni la combustion, ni les pertes de bore. Pour éviter l'oxydation superficielle ou la formation d'azoture de bore, il est prudent toutefois, avant leur extraction, de laisser refroidir les boules autant que possible.

Après avoir été pulvérisées, ces boules sont traitées par l'acide chlorhydrique étendu puis concentré jusqu'à élimination complète des sels solides. Le bore résiduel est ensuite purifié suivant les indications données par Moissan ; finalement il est lavé à l'eau, et desséché dans le vide à 110° .

Les analyses montrent qu'avec les bains contenant du fluorure de magnésium le bore obtenu est aussi pur que celui que l'on prépare par le procédé de Moissan ; il titre 85 à 92 % ; ce sont à peu près les résultats trouvés par Moissan (5), par Weintraub (19) et par Kroll (14) dans la réduction de l'anhydride borique par le magnésium métallique. L'impureté principale est le magnésium à l'état de borure ; voici par exemple l'analyse du produit obtenu dans l'essai n° 3 :

$$B = 92,2 \text{ o/o} ; \quad Mg = 5,9 ; \quad Fe = 1,2 \text{ o/o}.$$

C'est aussi avec les bains contenant du fluorure de magnésium que le rendement du courant est le plus élevé ; il est de l'ordre de 90 % et peut atteindre 95 % dans les cas les plus favorables.

Lorsque les bains contiennent des fluorures alcalins, la teneur en bore et le rendement du courant sont nettement plus faibles. Dans ce cas, il se forme une plus grande quantité de borure de magnésium.

Enfin, si l'on ajoute au bain un fluorure alcalino-terreux, c'est le borure correspondant qui se produit (essai n° 10).

En résumé, les recherches précédentes conduisent à une méthode pratique et avantageuse de préparation du bore. Cette méthode consiste à électrolyser, à 1.100° environ,

dans des creusets en charbon servant d'anodes, avec des cathodes centrales constituées par des baguettes de fer ou de charbon, des mélanges susceptibles de fournir du magnésium à l'état naissant, ces mélanges étant de préférence formés de magnésie, d'anhydride borique et de fluorure de magnésium.

Ce procédé électrolytique a l'avantage, sur le procédé purement chimique de Moissan, d'éviter l'emploi du magnésium métallique en utilisant des composés communs de ce métal. En outre, il permet une préparation continue puisqu'on peut retirer les cathodes du bain et les changer en cours d'opération. Enfin, il donne un rendement bien supérieur : Moissan n'obtenait en effet qu'un rendement de 42 % environ du magnésium employé ; si l'on tient compte de ce que le magnésium lui-même n'est obtenu qu'avec un rendement de 70 % environ, on voit que le rendement du procédé électrolytique exposé ci-dessus est trois fois plus grand.

V. — Electrolyse de l'oxyde de cérium dissous dans l'anhydride borique fondu.

Guertler a montré que si l'on ajoute de l'oxyde de cérium CeO^2 à de l'anhydride borique fondu, cet oxyde se dissout rapidement avec dégagement d'oxygène et formation de métaborate $\text{Ce}^2\text{O}^3.3\text{B}^2\text{O}^3$ qui n'est pas miscible avec l'anhydride borique en excès. Il se forme alors deux couches : une couche inférieure constituée par le métaborate avec un léger excès de B^2O^3 , et une couche supérieure formée d'anhydride borique presque pur.

J'ai essayé de faire l'électrolyse d'un tel mélange (50 g. CeO^2 + 100 g. B^2O^3) en utilisant une baguette de fer comme cathode, mais cela est difficile : si la baguette ne plonge que dans la couche supérieure du bain le cou-

rant ne passe pas ; il faut l'enfoncer jusqu'à quelques millimètres du fond du creuset pour que l'ampèremètre dévie. La température ne doit pas s'élever au-dessus de 1.000° sinon la cathode est rapidement fondue. A cette température, le bain est très pâteux, le dégagement gazeux anodique se fait difficilement, les aiguilles de l'ampèremètre et du voltmètre oscillent constamment ; l'effet d'anode et les courts-circuits obligent bientôt à arrêter l'expérience. J'ai réussi cependant à poursuivre un essai pendant 1 heure, la température étant 980° , la tension moyenne 25 volts et l'intensité moyenne 10 ampères. Après avoir interrompu le courant, la cathode a été retirée du bain avec le produit qu'elle retenait à son extrémité. En traitant ce produit par l'acide chlorhydrique j'ai pu recueillir une très petite quantité de cristaux violets.

J'ai alors recommencé cette électrolyse en prenant comme cathode le creuset de charbon et comme anode une baguette de charbon de façon à éviter la fusion gênante de la cathode ; j'ai pu alors opérer à 1.000° . Cette expérience n'a duré que 30 minutes, car elle a dû être interrompue à cause des courts-circuits. Dans cet essai, comme dans les deux précédents, il s'est formé à la cathode, sur le fond du creuset, de petits cristaux violets que j'ai isolés en brisant le creuset et en traitant les fragments par l'acide chlorhydrique.

L'addition de fluorure de cérium aux mélanges précédents facilite l'électrolyse ; on peut alors recueillir une quantité plus abondante des mêmes cristaux et les soumettre à l'analyse. Ils sont, dans tous les cas, constitués par un borure de cérium ne contenant que 31,5 % de bore.

Des expériences précédentes on peut conclure :

- 1° Que le cérium, à l'état naissant, peut réduire l'anhydride borique.
- 2° Qu'il ne convient pas pour la préparation du bore car il se combine avec lui pour donner un borure.

VI. — Electrolyse du borate de manganèse : $\text{MnO} \cdot 2\text{B}^2\text{O}^3$.

L'oxyde de manganèse MnO ayant une chaleur de formation (90,9) très voisine de celle de $\frac{1}{3} \text{B}^2\text{O}^3$ (90,8), on peut se demander si, à l'état naissant, le manganèse peut réduire l'anhydride borique et, le cas échéant, si cette réduction présente quelque intérêt pour la préparation du bore.

Le carbonate ou les oxydes de manganèse se dissolvent dans l'anhydride borique fondu en passant à l'état de MnO et donnent le tétraborate $\text{MnO} \cdot 2\text{B}^2\text{O}^3$.

J'ai d'abord essayé de faire l'électrolyse de ce sel en utilisant une tige de fer comme cathode et le creuset de charbon comme anode. L'expérience ne peut guère s'effectuer qu'au-dessus de 950° . A cette température le bain est extrêmement visqueux ; les aiguilles du voltmètre et de l'ampèremètre oscillent fortement, et la tige de fer ne tarde pas à fondre. Cet essai n'a duré que 30 minutes ; le globule métallique recueilli contenait avec le fer, du bore et du manganèse ; il s'est donc formé un alliage ternaire plus fusible que le fer.

Dans un second essai, grâce à l'emploi d'une baguette de charbon comme cathode, j'ai pu opérer à une température plus élevée (1.000°), avec une intensité plus forte (20 ampères sous 4 volts), pendant une heure et demie. Il s'est formé à l'extrémité de la baguette de charbon un dépôt d'aspect métallique et cristallin. J'ai pulvérisé ce produit et l'ai traité par l'acide chlorhydrique étendu pour dissoudre la petite quantité de borate à laquelle il était mélangé. L'analyse a montré que c'est un borure de manganèse ne contenant que 16,5 % de bore ; ce composé sera étudié avec les autres borures.

Ces deux expériences montrent que le manganèse, à l'état

naissant et à 1.000° , est susceptible, comme le cérium, de réduire l'anhydride borique, mais que cette réaction ne peut pas être mise à profit pour la préparation du bore parce qu'elle donne naissance à un borure.

VII. — Résumé et conclusions.

En résumé, dans la deuxième partie de ce mémoire, j'ai étudié l'électrolyse des borates ou des mélanges de borate et de fluorure de chacun des métaux dont l'oxyde possède une chaleur de formation supérieure à celle de l'anhydride borique (Ces chaleurs de formation étant rapportées à un atome d'oxygène).

Cette étude a été faite :

1° d'un point de vue purement théorique pour établir le mécanisme des réactions cathodiques ;

2° dans le but de rechercher la meilleure méthode électrolytique de préparation du bore.

J'ai montré que lorsqu'on électrolyse l'un des oxydes précédents en présence d'anhydride borique, le métal de cet oxyde se sépare par réaction primaire et réagit, à l'état naissant, sur l'anhydride borique du bain environnant pour donner : soit du bore, soit un mélange de bore et de borure, soit un borure de ce métal.

Le sodium, le potassium, l'aluminium et le magnésium réduisent l'anhydride borique en donnant du bore plus ou moins pur.

Le lithium, le calcium, le strontium et le baryum, donnent un mélange de bore et de borure dans lequel domine ce dernier.

Le cérium et le manganèse donnent uniquement les borures correspondants.

Avec le sodium et le potassium, la réduction est incomplète. : le produit obtenu contient encore beaucoup d'oxygène, c'est plutôt un sous-oxyde de bore que du bore.

Avec l'aluminium et le magnésium, la réduction est complète et le bore obtenu est relativement pur, il contient cependant une petite quantité du métal réducteur à l'état de borure.

Lorsqu'on emploie des bains susceptibles de fournir de l'aluminium à l'état naissant, le bore séparé est difficile à recueillir sans altération et sans pertes, et le rendement du courant est faible.

Dans l'électrolyse des bains susceptibles de donner du magnésium à l'état naissant, le rendement est meilleur car le bore peut être recueilli facilement grâce au phénomène de la « boule cathodique ».

C'est donc l'électrolyse de ces bains qui semble constituer la meilleure méthode électrolytique de préparation du bore.

Ainsi, par voie électrolytique, j'ai pu traiter dans toute sa généralité le problème de la réduction de l'anhydride borique car j'ai pu utiliser comme agents réducteurs, à l'état naissant, même les métaux tels que le lithium, le strontium, le baryum, le cérium et le manganèse dont l'emploi à l'état métallique eût été difficile ou inefficace. J'ai ainsi complété l'étude déjà faite par Moissan, par voie purement chimique. Il est intéressant de remarquer que je suis arrivé, comme lui, à une méthode de préparation du bore basée sur la réduction de l'anhydride borique par le magnésium.

Enfin, le fait d'avoir obtenu des borures dans certaines des électrolyses précédentes m'a conduit à rechercher une méthode nouvelle de préparation de ces composés : c'est ce qui fait l'objet de la troisième partie de ce mémoire.

TROISIÈME PARTIE

RECHERCHES SUR LA PRÉPARATION DES BORURES

INTRODUCTION

Bien qu'ils soient assez connus par les nombreux travaux de Moissan, de Tucker et Moody, de Binet du Jassonneix et de Wedekind, pour ne citer que les plus importants, les borures ne sont encore, à quelques exceptions près, que des curiosités de laboratoire. C'est qu'ils sont difficiles à préparer par les procédés connus jusqu'à présent.

M. Binet du Jassonneix (20), dans son important mémoire sur « Les combinaisons du bore avec quelques métaux », ayant appliqué les principales méthodes de préparation des borures, a montré les difficultés et les inconvénients de chacune d'elles.

1° *La réduction simultanée d'un oxyde métallique et de l'anhydride borique par l'aluminium* donne toujours avec la fonte borée obtenue, du borure d'aluminium AlB^2 . De plus le produit est contaminé par du silicium provenant de l'attaque du creuset. Pour éviter ces inconvénients, il faut brasquer le creuset avec du bore ; encore la réaction reste-t-elle souvent irrégulière, de sorte que la quantité de bore combinée au métal est très variable ;

2° *La réduction des borates par le charbon* au four électrique donne des fontes fortement carburées, le carbone pouvant être combiné au métal ou au bore, ou rester libre sous forme de graphite ;

3° *La réduction des borates par le sodium*, applicable dans quelques cas seulement, donne aussi des produits

contenant du carbone ou du silicium, suivant que l'on opère dans un creuset de charbon ou dans un creuset de terre réfractaire ;

4° *L'action du chlorure de bore sur les métaux* ne peut s'appliquer commodément qu'à la préparation des borures d'aluminium, de fer, de nickel et de cobalt. Encore faut-il employer pour ces trois derniers, des « métaux réduits » et les chauffer dans un courant d'hydrogène entraînant le chlorure de bore ;

5° *La réduction des oxydes par le bore* et

6° *la combinaison directe du bore avec les métaux* donnent de meilleurs résultats. Mais ces procédés exigent l'emploi du bore dont la préparation n'est pas courante. De plus, il faut opérer à l'abri de l'air et à des températures très élevées.

C'est en appliquant le dernier de ces procédés que Wedekind (21) a tenté, dans des travaux postérieurs à ceux de Binet du Jassonneix, de faire la synthèse directe des borures de vanadium, de titane, de zirconium, de tungstène, de molybdène et d'uranium. Il prépare d'abord, avec le mélange de bore et de métal très finement pulvérisé au mortier d'agate puis comprimé à la presse hydraulique sous plusieurs centaines d'atmosphères, des baguettes de 5 à 10 mm. de diamètre. Il les chauffe ensuite à 1.000° à l'abri de l'air, puis les monte comme électrodes dans un four à vide et fait jaillir l'arc entre elles : la fusion progressive des électrodes détermine la combinaison du bore et du métal. Le produit fondu est recueilli dans un creuset de quartz ou de zircon.

Wedekind a eu le mérite de préparer ainsi plusieurs borures nouveaux, mais l'on voit au prix de quels efforts ! Encore n'a-t-il pas réussi dans tous ses essais.

Enfin, dans presque toutes les méthodes précédentes on obtient des produits fondus dont il faut isoler les borures, opération souvent longue et difficile.

En résumé, aucun des procédés connus jusqu'ici n'est satisfaisant ; tous présentent de grosses difficultés, soit dans la préparation des matières premières : bore ou métaux, soit dans leurs modes d'application, soit dans la séparation des produits obtenus.

Je vais montrer que la méthode électrolytique permet d'éviter ces difficultés, et cela d'une façon étonnamment simple.

I. — Préparation des borures de calcium, de strontium et de baryum : CaB^6 , SrB^6 , BaB^6 .

Les borures de calcium, de strontium et de baryum ont été préparés pour la première fois en 1897 par Moissan et Williams (22) qui réduisaient au four électrique les borates correspondants par l'aluminium en présence de charbon. Depuis ces travaux, seul le borure de calcium a pu être obtenu par d'autres auteurs qui ont utilisé, pour réduire l'anhydride borique ou les borates : soit le carbure de calcium (Geelmuyden (23), Stähler et Elbert (6)), soit le calcium métallique (Muthmann et Weiss (24), Stock et Holle (25), Dürr (26), Wedekind (27)).

Voici comment j'ai réussi à préparer les borures des métaux alcalino-terreux par voie électrolytique (28).

En électrolysant les tétraborates alcalino-terreux, j'ai obtenu, ainsi que je l'ai signalé précédemment, des mélanges de bore et de borures. Dans ces expériences (voir tableau page 27), j'ai utilisé tantôt une baguette de fer, tantôt un creuset de charbon comme cathode. Or, la surface active de la baguette étant de 8 cm² environ, et l'intensité moyenne de courant de 8 ampères, la densité de courant est de 1 ampère par centimètre carré ; avec le creuset, dont la surface active est de 75 cm² environ, l'intensité de courant étant voisine de 20 ampères, la densité est de l'ordre

de 0 A. 3 par centimètre carré. Dans les deux cas, les résultats sont sensiblement les mêmes, si bien que la densité de courant ne semble pas avoir une grande importance, au moins dans les limites entre lesquelles j'ai opéré.

D'autre part, j'ai observé qu'en utilisant le creuset de charbon comme cathode, la surface intérieure de ce creuset n'est nullement attaquée, et que les produits obtenus ne contiennent que des quantités négligeables de carbone. Il n'y a donc pas d'inconvénient à utiliser le creuset comme cathode.

Cet emploi présente au contraire certains avantages : il permet de recueillir le produit formé sans pertes et sans altération, d'utiliser des courants d'intensité plus grande sans craindre la fusion de la cathode, et par suite d'obtenir finalement une plus grande quantité de produits pendant le même temps.

Aussi, dans toutes mes recherches sur les borures, c'est toujours le creuset de charbon qui a servi de cathode, l'anode étant constituée par une baguette de charbon de 18 mm. de diamètre, placée dans l'axe et à 15 mm. du fond du creuset.

J'ai fait ensuite l'électrolyse des tétraborates de calcium, de strontium et de baryum additionnés des fluorures correspondants (essais n^{os} 2, 4, 6). Ces bains peuvent d'ailleurs être remplacés par des mélanges, en proportions convenables, d'anhydride borique pulvérisé, de l'oxyde, du nitrate ou du carbonate et du fluorure du métal dont il s'agit de préparer le borure. Le creuset étant placé dans le four de chauffage et porté à une température de 1.000°, on ajoute peu à peu 200 à 250 g. du mélange à électrolyser. Lorsqu'on fait passer le courant dans le bain obtenu, il se forme bientôt sur la paroi intérieure du creuset de petits cristaux de borure. Après l'essai, l'anode est retirée du bain, puis le creuset et son contenu sont refroidis et brisés au marteau. Les fragments sont traités plusieurs fois à l'ébullition par

l'acide chlorhydrique étendu, puis concentré, jusqu'à dissolution complète des sels solides. Les cristaux sont séparés du bore lorsqu'il y en a, des fragments du creuset et des impuretés, par tamisage, par lévigation ou par les liqueurs lourdes ; ils sont finalement traités de nouveau par l'acide chlorhydrique concentré, lavés à l'eau et à l'alcool et desséchés à l'étuve.

Les analyses ont été faites de la façon suivante : 1° attaque par l'acide azotique étendu (25 %) ; séparation, par entraînement au moyen de l'alcool méthylique, de l'acide borique formé et dosage de cet acide par la soude titrée en présence de mannite ; 2° dosage du métal dans le résidu de la distillation par précipitation à l'état d'oxalate ou de sulfate et calcination de ces derniers.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant où figurent également trois des essais précédemment cités, sur l'électrolyse des borates alcalino-terreux employés seuls (essais n^{os} 1, 3 et 5).

A. — *Electrolyses.*

N ^{os} des essais	Composition des bains (mol.-gr.)	Temp.	Tension moyenne	Intensité moyenne	Durée	Poids du produit
		°C	V.	A.	h. m.	g.
1	CaO.2 B ² O ³ .	1.100	12,5	20,0	2 30	3,57
2	CaO + 2 B ² O ³ + CaF ² . .	1.000	7,0	20,0	2 30	3,95
3	SrO.2 B ² O ³ .	1.050	13,2	20,0	2 30	3,72
4	SrO + 2 B ² O ³ + SrF ² . .	1.000	6,5	20,0	2 30	5,12
5	BaO.2 B ² O ³ .	1.000	15,0	20,0	2 30	5,81
6	BaO + 2 B ² O ³ + BaF ² . .	1.000	5,5	20,0	2 30	9,55

B. — *Analyses des cristaux.*

		Trouvé		Calculé
		I	II	
Essai n° 2	{ Bore. . . .	62,03	61,89	pour CaB ⁶ (B = 10,82)
	{ Calcium . . .	37,86	38,05	61,84 38,16
Essai n° 4	{ Bore	42,90	42,82	pour SrB ⁶
	{ Strontium . .	56,37	56,53	42,55 57,45
Essai n° 6	{ Bore. . . .	31,90	31,98	pour BaB ⁶
	{ Baryum . . .	67,47	67,35	32,09 67,91

J'ai obtenu ainsi trois borures des métaux alcalino-terreux. Le borure de calcium est noir, le borure de strontium noir légèrement verdâtre et le borure de baryum noir légèrement violacé. Ils ont les mêmes formules, CaB⁶, SrB⁶, BaB⁶ et possèdent, dans l'ensemble, les mêmes propriétés que ceux qui ont été décrits par Moissan et Williams. Leurs densités à 15° sont :

$$\text{CaB}^6 : 2,43 \quad \text{SrB}^6 : 3,39 \quad \text{BaB}^6 : 4,34.$$

Dans les expériences précédentes, j'ai constaté que l'addition de fluorures présente très nettement des avantages. D'abord elle augmente la fusibilité et la conductibilité des bains : tandis que l'électrolyse des borates alcalino-terreux employés seuls ne peut se faire que difficilement, à des températures supérieures à 1.000°, celle des mélanges de borates et de fluorures devient facile entre 950° et 1.000°. De plus, les bains à base de fluorures sont beaucoup plus fluides que les autres, si bien qu'avec la même intensité l'effet d'anode est moins à craindre. Enfin, en électrolysant les borates de calcium, de strontium et de baryum seuls, j'ai obtenu des mélanges de bore amorphe et de cristaux de borures, mais le poids de ces derniers est toujours plus faible que dans les électrolyses correspondantes où ces

borates sont additionnés de fluorures. Ce fait est particulièrement net dans l'électrolyse du borate de baryum. Ainsi l'électrolyse du borate de baryum seul (essai n° 5) fournit 5 g. 81 de produit dont on peut isoler seulement 3 g. 11 de borure, tandis que l'électrolyse d'un mélange de borate et de fluorure de baryum (essai n° 6) faite dans les mêmes conditions, permet d'obtenir 9 g. 55 de borure.

Il semble donc que les fluorures, non seulement facilitent l'électrolyse, mais aussi favorisent la formation des borures, jouant ainsi le rôle d'agents minéralisateurs.

A la lumière des résultats acquis, j'ai tenté d'appliquer la même méthode à la préparation des autres borures.

II. — Préparation des borures des métaux des terres rares.

A. — PRÉPARATION DU BORURE DE CÉRIUM : CeB^6

Les borures des métaux des terres rares n'étant pas encore connus, j'ai tenté de les obtenir par voie électrolytique. J'ai d'abord utilisé l'oxyde de cérium, parce qu'il est le plus commun des oxydes des terres rares. Mes recherches (29) ont été orientées vers un double but : 1° l'obtention des borures de cérium ; 2° la détermination des bains d'électrolyse convenant le mieux à la préparation de ces produits, et susceptibles d'être employés également à la préparation des borures des autres métaux des terres rares.

Des nombreuses recherches que j'ai faites, je ne retiendrai ici que celles relatives à un borure de formule CeB^6 .

J'ai montré précédemment qu'en électrolysant l'oxyde de cérium dissous dans l'anhydride borique fondu, on obtient de faibles quantités de petits cristaux violets d'un borure de cérium. Mais l'électrolyse se fait difficilement, car le métaborate formé $Ce^2O^3.3B^2O^3$ ne fond qu'à une température très élevée et n'est pas miscible avec l'anhydride borique en excès.

En ajoutant du fluorure de cérium aux mélanges d'oxyde de cérium et d'anhydride borique en excès, l'électrolyse est grandement facilitée : on obtient vers 1.000° des bains homogènes et assez fluides, dans lesquels on peut faire passer des courants d'intensité relativement grande. Le dégagement gazeux anodique se fait facilement, la durée de l'expérience est moins limitée, et l'on peut recueillir un poids important de cristaux comme l'indique l'exemple suivant :

Bain	Temp.	Tension	Intensité	Durée	Poids de cristaux
$\text{CeO}_2 + 2\text{B}_2\text{O}_3 + \text{CeF}_3$	1.000°	12 V.	20 A.	1 h. 3/4	7 g. 850

En brisant le creuset refroidi après l'électrolyse et en traitant les fragments par l'acide chlorhydrique, j'ai obtenu de beaux cristaux bleu violacé, qui, après avoir été bien séparés des impuretés et des sels de cérium insolubles, ont donné à l'analyse les résultats suivants :

	I	II	III	Calculé pour CeB^6 (B = 10,82)
Bore . . .	31,67	31,55	31,72	31,64
Cérium . .	68,07	68,16	68,18	68,36

La préparation du borure de cérium CeB^6 , à partir de bains tels que les précédents, formés de borate de cérium, de fluorure de cérium et d'anhydride borique en excès, présente plusieurs inconvénients : pendant la fusion et l'électrolyse il se produit un dégagement de fluorure de bore assez gênant ; après l'électrolyse la séparation des cristaux est difficile ; enfin les bains employés exigent de trop grandes quantités d'oxyde et de fluorure de cérium. Ce dernier inconvénient suffisait à lui seul, à rendre la méthode inapplicable à l'électrolyse des autres « terres rares ».

Dans le but d'éviter ces inconvénients, j'ai fait d'autres

expériences dans lesquelles j'ai remplacé d'abord le fluorure de cérium par un autre fluorure, puis une partie de l'oxyde de cérium par un autre oxyde. Le tableau suivant résume ces essais :

N ^{os} des essais	Composition des mélanges (mol.-gr.)	Temp. moy.	Tension moy.	Intensité moy.	Durée	Poids de cristaux
1	$\frac{1}{3}$ CeO ² + B ² O ³ + KF . . .	°C 950	V. 9,3	A. 20	h. m. 1	g. 2,730
2	$\frac{1}{3}$ CeO ² + B ² O ³ + LiF . . .	980	6,7	22	2	8,180
3	$\frac{1}{3}$ CeO ² + B ² O ³ + CaF ² . . .	1.000	8,5	24	2 30	14,125
4	$\frac{1}{3}$ CeO ² + B ² O ³ + BaF ² . . .	1.020	9,6	16	2	5,745
5	$\frac{1}{3}$ CeO ² + B ² O ³ + MgF ² . . .	1.000	9,3	18	2	7,150
6	$\frac{1}{10}$ CeO ² + 2 B ² O ³ . K ² O . . .	980	10,2	19	2	3,520
7	$\frac{1}{10}$ CeO ² + 2 B ² O ³ + Li ² O (Li ² CO ³). .	980	5,0	22	2	7,560
8	$\frac{1}{10}$ CeO ² + 2 B ² O ³ . K ² O + KF . .	950	8,5	19	2	4,950
9	$\frac{1}{10}$ CeO ² + 2 B ² O ³ + Li ² O + LiF.	1.000	3,5	22	2 30	10,830
10	Id.	1.000	4,3	23,5	4	18,410
11	$\frac{1}{10}$ CeO ² + 2 B ² O ³ + MgO + MgF ²	1.000	8,3	22	2 30	12,430
12	Id.	1.000	7,5	20	2 30	12,120

Dans toutes ces expériences j'ai obtenu le borure CeB^6 .

Par contre, lorsqu'on emploie comme bains des mélanges de borate et fluorure alcalino-terreux, les cristaux obtenus peuvent contenir à la fois du cérium et le métal alcalino-terreux ; ce sont des borures mixtes.

Enfin, lorsque les bains sont constitués par du borax ou par des mélanges de borax et de fluorure de sodium, on obtient généralement des composés plus riches en bore dont la composition n'est pas toujours la même. De tous les bains employés dans les expériences précédentes, ce sont les mélanges de borate et fluorure de lithium, et ceux de borate et fluorure de magnésium qui donnent les meilleurs résultats. Ils fondent assez facilement ; ils sont fluides et stables, ils ne désagrègent pas les creusets de charbon et surtout, c'était le but principal de ces recherches, ils permettent de préparer avec un bon rendement de notables quantités de borure à partir d'un faible poids d'oxyde. Il faut cependant que la teneur du bain en oxyde ne soit pas trop faible, sinon le borure se forme moins facilement et l'on ne recueille plus guère que du bore. Aussi doit-on maintenir pendant l'expérience, la proportion d'oxyde à environ 10 % du poids du bain.

B. — PRÉPARATION DES BORURES DE LANTHANE, DE NÉODYME, DE GADOLINIUM, D'YTRIUM, D'ERBIUM ET D'YTTERBIUM



Ne pouvant songer à étendre mes recherches à la préparation des borures de tous les métaux des terres rares, je me suis procuré un certain nombre d'oxydes appartenant au début, au milieu et à la fin de la série des terres rares. Je dois à la générosité de M. le Professeur Urbain les oxydes de gadolinium et d'ytterbium.

J'ai électrolysé ces oxydes dans les bains de borate et de fluorure de lithium et de borate et de fluorure de magné-

sium qui m'avaient donné de bons résultats dans la préparation du borure de cérium CeB^6 . Mais, comme je ne disposais que de faibles quantités d'oxydes, au lieu d'opérer comme précédemment, dans des creusets de 46 mm. de diamètre intérieur et 55 mm. de hauteur, j'ai employé des creusets plus petits n'ayant que 37 mm. de diamètre et 45 mm. de hauteur. Il m'a suffi alors, pour chaque expérience, de 100 g. des mélanges dont les compositions moléculaires sont indiquées dans le tableau ci-dessous, contenant environ 10 g. d'oxyde.

1° *Electrolyses.*

Nos des essais	Composition des bains (mol. gr.)	Temp. moy.	Tension moy.	Intensité moy.	Durée	Poids de cristaux
1	$\frac{1}{15} \text{La}^2\text{O}^3 + 2 \text{B}^2\text{O}^3$ + $\text{Li}^2\text{O} + \text{LiF}$.	°C 1.000	V. 3,2	A. 20	h. m. 2 30	g. 8,050
2	$\frac{1}{15} \text{Nd}^2\text{O}^3 + 2 \text{B}^2\text{O}^3$ + $\text{Li}^2\text{O} + \text{LiF}$.	1.050	7,0	25	2 30	9,250
3	$\frac{1}{15} \text{Gd}^2\text{O}^3 + 2 \text{B}^2\text{O}^3$ + $\text{Li}^2\text{O} + \text{LiF}$.	980	3,8	23,5	1 45	1,370
4	$\frac{1}{15} \text{Gd}^2\text{O}^3 + 2 \text{B}^2\text{O}^3$ + $\text{MgO} + \text{MgF}^2$.	1.050	13,0	25	1 45	2,250
5	$\frac{1}{15} \text{Y}^2\text{O}^3 + 2 \text{B}^2\text{O}^3$ + $\text{Li}^2\text{O} + \text{LiF}$.	980	6,5	20	2 30	1,530
6	$\frac{1}{15} \text{Y}^2\text{O}^3 + 2 \text{B}^2\text{O}^3$ + $\text{MgO} + \text{MgF}^2$.	990	8,5	20	2 30	3,155
7	$\frac{1}{15} \text{Er}^2\text{O}^3 + 2 \text{B}^2\text{O}^3$ + $\text{MgO} + \text{MgF}^2$.	980	6,5	22	2	3,510
8	$\frac{1}{15} \text{Yb}^2\text{O}^3 + 2 \text{B}^2\text{O}^3$ + $\text{MgO} + \text{MgF}^2$.	1.000	14,0	20	1 45	3,030

Les expériences et la séparation des produits ont été conduites de la même manière que dans la préparation des borures des métaux alcalino-terreux.

2° *Analyses.* — Elles ont été faites de la façon suivante : Un poids connu de borure est dissous par l'acide azotique étendu, le faible résidu, lorsqu'il y en a, est recueilli sur filtre taré et déduit de la prise d'essai. L'acide borique formé est entraîné par distillation et dosé volumétriquement suivant la méthode générale indiquée au début de ce mémoire. Dans le résidu de la distillation, le métal est dosé de deux manières différentes : ou bien il est précipité à l'état d'oxalate et pesé à l'état d'oxyde, ou bien le nitrate restant est évaporé et calciné dans un creuset taré. Voici les résultats de ces analyses :

	Trouvé		Calculé
	I	II	(B : 10,82)
Essai n° 1 { Bore.	31,9	31,7	pour LaB ⁶
Lanthane . . .	67,5	67,6	31,84
			68,16
Essai n° 2 { Bore.	31,5	31,0	pour NdB ⁶
Néodyme . . .	67,8	68,2	31,03
			68,97
Essai n° 4 { Bore.	29,4	29,6	pour GdB ⁶
Gadolinium . .	70,1	69,7	29,21
			70,78
Essai n° 6 { Bore.	43,0	42,7	pour YB ⁶
Yttrium . . .	56,5	56,8	42,18
			57,82
Essai n° 7 { Bore.	28,3	28,7	pour ErB ⁶
Erbium . . .	71,3	70,1	27,90
			72,10
Essai n° 8 { Bore.	28,2	28,0	pour YbB ⁶
Ytterbium . .	70,3	70,7	27,22
			72,78

Ainsi dans toutes les expériences précédentes j'ai obtenu des borures dont la formule est analogue à celle du borure de cérium : CeB^6 .

Mais ces composés ne se forment pas tous avec la même facilité. Tandis que les borures des métaux des terres cériques s'obtiennent en quantités importantes, aussi bien dans le bain de borate et fluorure de lithium que dans celui de borate et fluorure de magnésium, les borures des métaux du milieu et de la fin de la série se produisent, dans les mêmes conditions, en quantités beaucoup plus faibles, surtout dans les bains de borate et fluorure de lithium.

Cette différence dans la facilité de formation des borures est due sans doute à ce que les oxydes des métaux du groupe du cérium sont très solubles dans les bains employés, tandis que les autres oxydes des terres rares y sont peu solubles.

Dans tous les essais précédents, les cristaux sont accompagnés de bore amorphe en quantité d'autant plus grande que leur poids est lui-même plus petit.

Dans la préparation du borure de cérium et dans les essais n^{os} 1 et 2 du tableau ci-dessus, le poids de bore n'est guère que de 0 g. 2 à 0 g. 3, tandis que dans les essais n^{os} 6, 7 et 8 il est d'environ 3 g., c'est-à-dire qu'il constitue à peu près la moitié du poids total du produit recueilli.

Avant d'être soumis à l'analyse, les cristaux doivent être soigneusement séparés du bore amorphe auquel ils sont mélangés, soit par lévigation soit par les liqueurs lourdes ; cette séparation n'est pas toujours rigoureuse, surtout lorsque les cristaux sont de très petites dimensions ; cela explique que dans les derniers dosages du tableau précédent la teneur en bore soit un peu supérieure à la teneur théorique et que celle du métal soit légèrement déficitaire.

C. — PROPRIÉTÉS DES BORURES DES MÉTAUX DES TERRES RARES

Les borures que j'ai obtenus dans les expériences précédentes se présentent, au microscope, sous forme d'agrégats de petits cristaux cubiques ou prismatiques.

Leur couleur varie du bleu violacé au noir bleuâtre. Les borures des premiers termes de la série, CeB^6 et LaB^6 , sont bleu violacé, ceux du milieu de la série, NdB^6 , GdB^6 , YB^6 et ErB^6 sont bleus, le borure d'Ytterbium YbB^6 est franchement noir.

Tous ces cristaux sont très durs : ils rayent facilement le quartz et la topaze, difficilement le rubis.

Leurs densités, en général très voisines, sont les suivantes :

Borures. . . .	CeB^6	LaB^6	NdB^6	GdB^6	YB^6	ErB^6	YbB^6
Densité à 15°. . .	4,69	4,61	4,68	4,65	3,72	4,61	4,37

Ils ne sont attaqués ni par l'acide chlorhydrique, ni par l'acide fluorhydrique, ni par l'acide sulfurique étendu. L'acide sulfurique concentré les attaque à chaud avec dégagement d'anhydride sulfureux. L'acide azotique étendu les attaque rapidement ; la réaction est très énergique avec l'acide azotique concentré.

Ils résistent à l'attaque des solutions alcalines, mais ils sont décomposés au rouge par la soude et la potasse fondues et par les carbonates, les nitrates et les bisulfates alcalins.

Ils brûlent difficilement à l'air, mais ils réagissent violemment quand on les chauffe avec certains oxydants tels que le peroxyde de plomb et le peroxyde de sodium.

Ce sont des corps très stables.

D. — RÉSUMÉ

En résumé, les borures que j'ai obtenus présentent entre eux, comme il fallait s'y attendre, d'étroites analogies, tant

au point de vue de leur mode de formation que de leurs propriétés physiques et chimiques. Les résultats acquis permettent de penser que tous les métaux des terres rares sont susceptibles de donner, dans les mêmes conditions, des borures de formule générale MB^6 .

Il est remarquable d'autre part, que ces composés rappellent, par leur aspect cristallin, leur formule et leurs propriétés, les borures des métaux alcalino-terreux. De plus, le fait que j'aie pu obtenir des borures mixtes d'un métal alcalino-terreux et d'un métal des terres rares m'a conduit à supposer que tous ces composés sont isomorphes.

M. G. Urbain a bien voulu charger son assistant M. Allard, de vérifier cette importante propriété par les méthodes de diffraction des rayons X. Les premiers résultats de cet examen montrent en effet que les borures des métaux des terres rares et les borures des métaux alcalino-terreux cristallisent dans le système cubique, et qu'il en est de même du borure de thorium ThB^6 dont je vais étudier maintenant la préparation.

III. — Préparation du borure de thorium : ThB^6 .

M. Binet du Jassonneix (20) a fait connaître deux borures de thorium : ThB^4 et ThB^6 , qu'il a obtenus en réduisant l'oxyde de thorium par le bore. Il a dû opérer au four électrique, à température très élevée, celle d'un four à vent chauffé au charbon de cornue étant insuffisante. C'est que, de tous les oxydes, l'oxyde de thorium possède la plus grande chaleur de formation, et qu'il est par suite très difficile à réduire. C'est pourtant cette réduction que j'ai tenté d'effectuer par voie électrolytique, à une température de 1.000° seulement.

J'ai d'abord essayé de fondre et d'électrolyser des mélanges d'anhydride borique, d'oxyde et de fluorure de thorium ;

mais ils donnent à 1.000° des masses opaques et pâteuses dans lesquelles je n'ai pas réussi à faire passer le courant. Cela n'est pas surprenant, car l'oxyde de thorium est insoluble dans l'anhydride borique, et les sels halogénés du thorium sont de très mauvais conducteurs. Aussi ai-je dû renoncer à l'espoir de former un bain dans lequel le thorium, existant à l'état de cation, se fût séparé par réaction primaire et eût réduit l'anhydride borique pour donner un borure de thorium. Dès lors, j'ai essayé de provoquer la réduction de la thorine par le bore à l'état naissant ; pour cela il m'a suffi de l'ajouter à l'un des bains qui m'avaient précédemment fourni du bore. C'est ainsi que j'ai été amené à faire les expériences suivantes :

J'ai d'abord électrolysé l'oxyde de thorium dans le bain de borate et de fluorure de magnésium et dans celui de borate et de fluorure de lithium :

N ^{os} des essais	Composition des bains (mol.-gr.)	Temp.	Tension moy.	Intensité moy.	Durée	Poids de cristaux
1	$\frac{1}{10}$ ThO ₂ + 2 B ₂ O ₃ + MgO + MgF ₂ .	°C 980	V. 14,0	A. 14	h. 2	g. 2,320
2	Id.	990	15,5	20	2	5,350
3	Id.	1.000	17,5	23	2 3/4	10,020
4	$\frac{1}{10}$ ThO ₂ + 2 B ₂ O ₃ + Li ₂ O + LiF + ThF ₄	980	6,0	24	2	3,170

Dans ces essais, j'ai obtenu de beaux cristaux rouge violacé mélangés à du bore amorphe.

Dans les bains de borate et de fluorure de lithium, je n'ai recueilli que du bore amorphe, c'est pourquoi dans l'essai n° 4, j'ai ajouté du fluorure de thorium : des cristaux

rouges se sont alors formés, mais en quantité moins importante que dans les bains de borate et de fluorure de magnésium.

J'ai en outre électrolysé l'oxyde de thorium dans des bains à base de borate et de fluorure de calcium ; mais j'ai recueilli des cristaux noirs qui sont des borures mixtes de thorium et de calcium.

Enfin, dans les bains de borax et de fluorure de sodium, j'ai séparé, comme dans le cas de l'électrolyse des oxydes des terres rares, des cristaux noirs beaucoup plus riches en bore que les précédents.

Les cristaux rouges, obtenus dans les essais qui figurent dans le tableau précédent, ont été analysés par les mêmes méthodes que les borures des métaux des terres rares. Voici les résultats de ces analyses :

	I	II	III	Calculé pour ThB ⁶
Bore. . . .	22,1	21,8	21,7	21,85
Thorium . .	77,6	77,5	77,8	78,15

Ce borure a donc une formule ThB⁶, analogue à celle des borures des métaux alcalino-terreux et des borures des métaux des terres rares, et présente le même aspect cristallin. Comme j'ai pu obtenir des borures mixtes, il faut en conclure, ainsi que je l'ai déjà exposé, que tous ces corps sont isomorphes. D'autre part, le borure de thorium ThB⁶ peut être rapproché des borures des métaux des terres rares par sa couleur, mais il est d'un violet nettement plus rouge que les borures de cérium et de lanthane.

Sa dureté est également très grande ; il raye le quartz et la topaze. Sa densité, à 15°, est 6,27.

Comme les borures des métaux alcalino-terreux et des terres rares, il n'est attaqué ni par l'acide fluorhydrique, ni par l'acide chlorhydrique, ni par l'acide sulfurique étendu, ni par les solutions alcalines. Par contre, il est décomposé facilement à chaud par l'acide sulfurique con-

centré et par l'acide azotique et il est désagrégé par les carbonates et les bisulfates alcalins fondus. Enfin, il réagit énergiquement avec certains oxydants tels que les peroxydes de plomb et de sodium.

L'ensemble de ces propriétés montre bien que ce borure est le même que celui obtenu et décrit pour la première fois par M. Binet du Jassonneix.

IV. — Préparation du borure de zirconium : Zr^3B^4 .

Par certaines de ses propriétés le zirconium se rapproche du thorium ; c'est la raison pour laquelle j'exposerai maintenant les recherches que j'ai faites pour obtenir son borure.

L'oxyde de zirconium, comme l'oxyde de thorium, est insoluble dans l'anhydride borique fondu, et les sels halogénés du zirconium ne conduisent pas, ou conduisent très mal le courant. Aussi, ai-je électrolysé la zircone dans les bains que j'avais déjà utilisés pour l'électrolyse de l'oxyde de thorium. De plus, j'ai employé des bains formés de borate et de fluorure de calcium. Voici les résultats fournis par trois de ces expériences :

N ^{os} des essais	Composition des bains (mol. gr.)	Temp.	Tension moy.	Intensité moy.	Durée	Poids de cristaux
1	$\frac{1}{4} \text{ZrO}^2 + 2 \text{B}^2\text{O}^3$ + $\text{MgO} + \text{MgF}^2$.	°C 1,000	V. 9,5	A 18	h. 2 1/2	g. 5,125
2	$\frac{1}{4} \text{ZrO}^2 + 2 \text{B}^2\text{O}^3$ + $\text{CaO} + \text{CaF}^2$.	1,050	9,0	20	1 1/2	3,210
3	$\frac{1}{4} \text{ZrO}^2 + 2 \text{B}^2\text{O}^3$ + $\text{Li}^2\text{O} + \text{LiF}$.	990	3,5	25	2	9,850

Dans ces trois essais j'ai obtenu des cristaux d'aspect métallique, blanc d'argent, que j'ai isolés du bain en traitant, après refroidissement, les fragments du creuset et de son contenu par l'acide chlorhydrique étendu. Dans cette séparation, une notable quantité de cristaux est détruite car le borure de zirconium est attaqué par les acides étendus. En réalité, les poids obtenus sont donc supérieurs à ceux qui figurent dans le tableau.

Ces cristaux ont été analysés par les méthodes habituelles, après attaque par un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique étendus ($10 \text{ cm}^3 \text{ H}^2\text{SO}^4$ 25 % + $10 \text{ cm}^3 \text{ HAzO}^3$ 25 % pour 0 g. 2 d'échantillon).

	I	II	III	Calculé pour Zr^3B^4
Bore. . . .	13,8	13,4	13,7	13,66
Zirconium. .	86,0	86,2	85,8	86,34

Ce borure a donc une composition qui répond à la formule Zr^3B^4 , différente de la formule générale de tous les borures précédents.

Sa dureté est 8, et sa densité 5,97 à 15° . Il est attaqué lentement, à chaud, par l'acide chlorhydrique. Bien que l'acide azotique et l'eau régale l'attaquent également, leur action est moins vive que sur la plupart des autres borures. Enfin, il réagit à chaud sur l'acide sulfurique concentré. Dans cette réaction, l'acide sulfurique est réduit avec dégagement d'anhydride sulfureux et même dépôt de soufre. Ce borure est attaqué énergiquement par les mélanges d'acide sulfurique et d'acide azotique concentrés et aussi par les hydrates, les carbonates et les bisulfates alcalins fondus. Enfin, avec les peroxydes de plomb et de sodium, la réaction est très violente.

Par sa formule et l'ensemble de ses propriétés, ce composé paraît bien être le même que celui que Tucker et Moody (30) et Wedekind (21) ont déjà obtenu en fondant au four électrique un mélange de bore et de zirconium

en proportions convenables. Cependant, les résultats fournis par ces auteurs pour la dureté et pour la densité ne sont pas concordants. D'après Tucker et Moody, Zr^3B^4 aurait une dureté de 8 et une densité de 3,7, tandis que d'après Wedekind, sa dureté serait égale à 7 et sa densité à 5.

J'ai trouvé pour dureté : 8, et pour densité à 15° : 5,97. Ce dernier résultat n'est d'ailleurs pas surprenant étant donné que le zirconium a pour densité 6,4, et que le borure Zr^3B^4 titre plus de 86 % de zirconium.

V. — Préparation du borure de titane : TiB^2 .

Dans une note sur la « Préparation et les propriétés du titane » Moissan (31) a signalé qu'« au four électrique, le silicium et le bore s'unissent au titane pour donner des borures et des siliciures fondus ou cristallisés, qui possèdent une dureté aussi grande que celle du diamant ». Dans son livre du *Four électrique* (1897), Moissan a reproduit la note précédente sans donner de nouvelles précisions.

Les tentatives qui ont été faites depuis pour préparer le borure de titane n'ont pas donné de bons résultats. C'est ainsi que Wedekind a essayé, au four électrique à vide, de provoquer la fusion et la combinaison de mélanges comprimés de titane et de bore. Mais les électrodes furent rapidement désagrégées sans que la fusion eût lieu. Wedekind put cependant observer la formation de tout petits globules dont la cassure avait l'aspect métallique.

Où les autres méthodes de préparation des borures avaient échoué, la méthode électrolytique allait-elle donner un résultat ? C'est ce que je me suis proposé de rechercher en électrolysant l'oxyde de titane dans les bains de borates et de fluorures. Les essais ont d'ailleurs été faciles, car l'oxyde de titane est assez soluble dans l'anhydride borique et dans les bains employés. Voici dans quelles conditions

ont été faites trois de ces électrolyses et les résultats qu'elles ont donnés :

N ^{os} des essais	Composition des bains (mol.-gr.)	Temp.	Tension moy.	Intensité moy.	Durée	Poids de cristaux
1	$\frac{1}{2}$ TiO ² + 2 B ² O ³ + MgO + MgF ² .	°C 1,000	V. 7,2	A. 23	h. 2 1/4	g. 5,220
2	$\frac{1}{2}$ TiO ² + 2 B ² O ³ + CaO + CaF ² .	990	7,8	24	2 3/4	6,510
3	$\frac{1}{2}$ TiO ² + 2 B ² O ³ . Na ² O + NaF.	950	4,2	25	2	0,370

Dans les essais n^{os} 1 et 2 j'ai recueilli une abondante quantité de beaux cristaux d'aspect métallique blanc jaunâtre. Dans l'essai n^o 3 le produit cathodique ne contient qu'une faible quantité de ces cristaux.

Les analyses ont été faites comme celles du borure de zirconium, après attaque de l'échantillon par un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique étendus.

	I	II	III	Calculé pour TiB ²
Bore.	31,0	30,8	31,2	31,12
Titane	68,9	69,1	68,5	68,88

Le composé obtenu dans les essais précédents a donc pour formule TiB².

Au microscope, il se présente sous forme de lamelles hexagonales. Il raye le corindon et même le carborundum ; sa dureté est donc voisine de celle du diamant. Il a pour densité : 4,40 à 15°.

Le borure de titane n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique ; avec l'acide fluorhydrique concentré et à chaud, l'attaque est lente, elle est plus rapide avec l'acide azotique et l'eau oxygénée. Il réduit à chaud l'acide sulfurique con-

centré avec dégagement de SO^2 et dépôt de soufre. Les mélanges d'acide sulfurique et d'acide azotique concentrés l'attaquent violemment. Il est également décomposé par les hydrates, les carbonates et les bisulfates alcalins fondus. Avec certains oxydants tels que le peroxyde de plomb et le peroxyde de sodium, la réaction est extrêmement violente.

Par sa formule et son aspect cristallin, le borure de titane TiB^2 rappelle le borure d'aluminium AlB^2 .

VI. — Préparation du borure de Vanadium : VB^3 .

Wedekind (21) a fait connaître un borure de vanadium VB qu'il a obtenu en fondant dans l'arc, au four à vide, un mélange comprimé de bore amorphe et de vanadium pulvé-rulent.

En électrolysant l'anhydride vanadique V^2O^5 dans les mélanges de borates et de fluorures à l'état fondu, j'ai pu préparer un autre borure différant par sa formule et ses propriétés de celui décrit par Wedekind. Voici les trois expériences qui m'ont donné les meilleurs résultats :

N ^{os} des essais	Composition des bains (mol. gr.)	Temp. moy.	Tension moy.	Intensité moy.	Durée	Poids de cristaux
1	$\frac{1}{5} \text{V}^2\text{O}^5 + 2 \text{B}^2\text{O}^3$ + $\text{MgO} + \text{MgF}^2$.	°C 1,000	V. 7,5	A. 18	h. 2 1/2	g. 4,250
2	$\frac{1}{5} \text{V}^2\text{O}^5 + 2 \text{B}^2\text{O}^3$ + $\text{CaO} + \text{CaF}^2$.	1,050	9,0	28	2 1/2	5,230
3	$\frac{1}{5} \text{V}^2\text{O}^5 + 2 \text{B}^2\text{O}^3$ + $\text{Li}^2\text{O} + \text{LiF}$.	980	3,2	21	3	3,720

Comme on le voit, le rendement est meilleur dans les deux premières que dans la troisième expérience.

Les cristaux recueillis n'ont pu être analysés par la

méthode générale, car l'acide vanadique est entraîné avec l'acide borique, par les distillations en présence d'alcool méthylique. Le vanadium a été dosé dans les échantillons par une solution de permanganate de potassium titrée, après attaque par l'acide azotique étendu et réduction par l'acide chlorhydrique. Le bore a été dosé, comme l'a fait Wedekind, en dissolvant la prise d'essai par une petite quantité d'acide azotique dans une fiole conique munie d'un bon réfrigérant à reflux ; la solution a été évaporée dans une capsule de platine sur un poids connu de chaux vive, et le produit obtenu a été calciné jusqu'à poids constant. Connaissant le poids de chaux et le poids de vanadate de calcium formé, on peut calculer par différence la quantité de B^2O^3 fixée par la chaux, et trouver ainsi la teneur en bore de l'échantillon.

Les résultats de ces analyses ont été les suivants :

	I	II	III	Calculé pour VB ²
Bore. . . .	29,8	29,4	30,2	29,79
Vanadium . .	69,8	70,0	69,6	70,21

Le borure VB² se présente au microscope sous forme de cristaux en aiguilles. Il est gris d'acier. Sa dureté est 8 et sa densité 5,28 à 15°.

Il n'est que lentement attaqué à chaud par les acides fluorhydrique, chlorhydrique et sulfurique concentrés. Par contre, l'acide azotique et l'eau oxygénée concentrée le dissolvent rapidement.

Il est décomposé par les alcalis, les carbonates, les nitrates et les bisulfates alcalins fondus. Avec le peroxyde de plomb et le peroxyde de sodium la réaction est très énergique.

VII. — Préparation du borure de chrome : Cr^3B^2 .

On connaît jusqu'à présent deux borures de chrome : CrB et Cr^3B^2 .

En chauffant au four électrique un mélange de chrome et de bore, Moissan (32) a constaté la formation d'un borure cristallisé. Reprenant cette expérience, Tucker et Moody (30) ont trouvé que le composé obtenu avait pour formule CrB . Wedekind et Felzer (33) ont préparé ce borure par aluminothermie.

M. Binet du Jassonneix (20) a pu obtenir les deux borures de chrome soit en réduisant au four électrique l'oxyde de chrome par le bore, soit en faisant passer du chlorure de bore, entraîné par un courant d'hydrogène, sur du chrome très finement divisé.

J'ai réussi à préparer le borure Cr^3B^2 dans les deux expériences suivantes :

N ^{os} des essais	Composition des bains (mol.-gr.)	Temp. moy.	Tension moy.	Intensité moy.	Durée	Poids des cristaux
1	$\frac{1}{5} \text{Cr}_2\text{O}_3 + 2 \text{B}_2\text{O}_3$ + $\text{MgO} + \text{MgF}_2$.	°C 1.000	V. 7,5	A. 18	h. 1 1/2	g. 4,110
2	$\frac{11}{5} \text{Cr}_2\text{O}_3 + 2 \text{B}_2\text{O}_3$ + $\text{CaO} + \text{CaF}_2$.	1.000	6,5	21	2 1/4	7,150

Les cristaux recueillis dans ces essais ont été analysés de la façon suivante : un échantillon de poids connu est attaqué dans un creuset de platine par le mélange des carbonates alcalins, additionné d'un peu d'azotate de potassium. La masse refroidie est reprise par l'eau ; la solution est introduite dans l'appareil distillatoire, traitée par un léger excès d'acide chlorhydrique et évaporée à siccité. L'acide borique, séparé par distillation avec l'alcool méthylique, est dosé volumétriquement en présence de mannite. Le chrome est

dosé dans le résidu après précipitation par l'ammoniaque.

Voici les résultats de ces analyses :

	I	II	III	Calculé pour Cr^3B^2
Bore. . . .	11,8	12,1	11,9	12,19
Chrome. . .	87,6	87,4	87,6	87,81

Le borure de chrome Cr^3B^2 se présente sous forme de cristaux ayant l'aspect du chrome pulvérisé. Il est très dur : il raye facilement le quartz et la topaze. Sa densité est 6,14 à 15°.

Il est très lentement attaqué, à chaud, par les acides fluorhydrique, chlorhydrique et sulfurique concentrés ou étendus. A l'inverse de ce qui se produit pour la plupart des autres borures, il n'est pas attaqué par l'acide azotique.

Il résiste aussi à l'action des solutions alcalines, mais il est décomposé par les alcalis, les carbonates et les nitrates alcalins fondus. Les peroxydes l'attaquent beaucoup moins énergiquement que la plupart des autres borures.

VIII. — Préparation du borure d'uranium : UB^4 .

On connaît déjà un borure d'uranium UB^2 que Wedekind (21) a préparé, au four électrique à vide, en fondant un mélange comprimé de bore amorphe et d'uranium pulvérent.

J'ai pu obtenir facilement un nouveau borure UB^4 dans les électrolyses suivantes :

Nos des essais	Composition des bains (mol. gr.)	Temp. moy	Tension moy.	Intensité moy.	Durée	Poids des cristaux
1	$\frac{1}{20} \text{U}^3\text{O}^8 + 2 \text{B}^2\text{O}^3$ + $\text{MgO} + \text{MgF}^2$.	°C 1.000	V. 9,0	A. 24	h. 1 3/4	g. 5,750
2	$\frac{1}{20} \text{U}^3\text{O}^8 + 2 \text{B}^2\text{O}^3$ + $\text{CaO} + \text{CaF}^2$.	990	5,2	23	2 1/4	12,590
3	$\frac{1}{20} \text{U}^3\text{O}^8 + 2 \text{B}^2\text{O}^3$ + $\text{Li}^2\text{O} + \text{LiF}$.	980	3,8	22	2 1/4	9,730

En traitant, après chacune de ces expériences, les fragments du creuset et de son contenu par l'acide chlorhydrique dilué, j'ai recueilli des quantités importantes de beaux cristaux d'aspect métallique.

Ces cristaux ont été analysés de la façon suivante : 1° sur un premier échantillon que l'on attaque par l'acide azotique étendu à 25 %, on précipite l'uranium par l'ammoniaque ; on lave, on dessèche, on calcine le précipité et on pèse U^3O^8 .

2° Sur un second échantillon que l'on attaque également par l'acide azotique étendu, on précipite l'uranium par la soude décarbonatée (car l'ammoniaque gênerait le dosage de l'acide borique) et, dans le filtrat, on dose directement l'acide borique par la méthode habituelle.

Voici les résultats obtenus dans ces analyses :

	I	II	III	Calculé pour UB^4
Bore.	15,2	15,1	15,4	15,38
Uranium	84,5	84,4	84,3	84,62

Le borure d'uranium UB^4 se présente sous forme de cristaux blancs prismatiques. Il raye le quartz et la topaze ; sa densité est 9,32 à 15°.

Il est attaqué lentement à chaud par les acides fluorhydrique et chlorhydrique concentrés ou étendus. Il réduit l'acide sulfurique concentré et bouillant avec dégagement d'anhydride sulfureux et dépôt de soufre. L'acide azotique et l'eau oxygénée concentrée le dissolvent avec facilité.

Il est décomposé rapidement par les hydrates, les carbonates et les bisulfates alcalins fondus. Il réagit énergiquement avec le peroxyde de plomb et le peroxyde de sodium.

IX. — Préparation du borure de manganèse : MnB.

Deux borures de manganèse sont actuellement connus : MnB et MnB².

Ces composés ont été obtenus, soit en fondant au four électrique un mélange de bore et de manganèse (Giebelhausen (34), Wedekind (35)), soit en réduisant les oxydes de manganèse par le bore (Binet du Jassonneix (20)), soit par réduction simultanée d'un oxyde de manganèse et de l'anhydride borique par l'aluminium (Wedekind, Matignon et Trannoy (36), Watts (37)), soit enfin en chauffant à haute température un mélange d'anhydride borique et de carbure de manganèse (Troost et Hautefeuille (38)). Je vais montrer comment j'ai pu obtenir le borure MnB par électrolyse.

J'ai déjà signalé, dans la deuxième partie de ce travail, que les oxydes et le carbonate de manganèse se dissolvent dans l'anhydride borique fondu en donnant le tétraborate MnO.₂B²O³, et que l'électrolyse de ce sel détermine la formation d'un borure de manganèse (essai n° 1). Avec les bains formés de borates et de fluorures les expériences deviennent plus faciles : elles peuvent être conduites un peu au-dessous de 1.000°, comme l'indique le tableau suivant :

N°s des essais	Composition des bains (mol.-gr.)	Temp.	Tension moy.	Intensité moy.	Durée	Poids des cristaux
1	MnO. ₂ B ² O ³ . . .	°C 1.000	V. 4,0	A. 20	h. 1 1/2	g. 2,320
2	MnO. ₂ B ² O ³ + MnF ²	980	5,0	25	2	4,950
3	$\frac{1}{2}$ MnO + 2 B ² O ³ + MgO + MgF ² .	980	6,5	23	1 1/2	0,410
4	$\frac{1}{2}$ MnO + 2 B ² O ³ + Li ² O + LiF.	970	3,5	25	2	1,020
5	$\frac{1}{2}$ MnO + 2 B ² O ³ . Na ² O + NaF .	970	4,0	24	2 1/4	11,510

Dans tous les essais précédents, j'ai obtenu les mêmes cristaux en aiguilles, d'aspect métallique, mais avec des rendements très variables. En particulier, dans l'essai n° 3, il ne s'est formé sur les parois du creuset servant de cathode qu'une très petite quantité de cristaux. Dans les autres cas, le rendement est meilleur ; c'est avec le bain formé d'un mélange de borax et de fluorure de sodium que j'ai pu recueillir finalement la plus grande quantité de cristaux. C'est qu'en effet, la séparation du borure formé, de la masse provenant du bain solidifié est difficile, car les cristaux sont attaqués par les acides étendus et même par l'eau chaude.

Dans les expériences n°s 1, 2 et 3, les bains étant insolubles dans l'eau, j'ai dû pulvériser tout le contenu du creuset et trier les cristaux à l'aimant. Dans l'essai n° 5, la totalité du mélange a été concassée et mise en digestion dans l'eau froide fréquemment renouvelée. Après plusieurs jours de ce traitement, les sels solides se sont dissous en libérant de beaux cristaux en aiguilles. Enfin, pour l'essai n° 4, le traitement à l'eau froide n'ayant pas suffi, j'ai dû finalement dissoudre les sels par l'acide chlorhydrique étendu ; les cristaux ont été partiellement attaqués et je n'ai pu en recueillir qu'une faible quantité.

Les analyses ont été faites de la manière suivante : 1° attaque par l'acide azotique étendu ; 2° dosage du bore par la soude en présence de mannite, après séparation par entraînement avec l'alcool méthylique ; 3° dosage du manganèse dans le résidu de la distillation après précipitation par l'eau oxygénée et l'ammoniaque.

Tous ces cristaux ont la même composition. Voici les résultats fournis par trois analyses.

	I	II	III	Calculé pour MnB
Bore	16,3	16,5	16,2	16,46
Manganèse. . .	83,5	83,3	83,5	83,54

Le borure de manganèse MnB a la forme de cristaux allongés, d'aspect métallique, dont la couleur diffère peu de celle du manganèse, mais il perd son éclat en s'oxydant légèrement à la surface.

Sa densité est 6,12 à 15° ; sa dureté est 8. Il possède des propriétés magnétiques qui ont été étudiées par Wedekind.

Les acides fluorhydrique, chlorhydrique, sulfurique et azotique l'attaquent facilement. Il est décomposé par l'eau avec dégagement d'hydrogène et formation d'hydrate manganique ; cette décomposition est très lente avec l'eau froide, elle devient rapide avec l'eau chaude. Les solutions alcalines agissent sur lui d'une manière analogue. Il est également décomposé par les hydrates, les carbonates, les nitrates, les bisulfates et les peroxydes alcalins fondus.

Somme toute, le borure MnB que j'ai obtenu par électrolyse est identique à celui qui a été décrit par M. Binet du Jassonneix et Wedekind.

X. — Résumé et conclusions.

En résumé, on peut obtenir électrolytiquement les borures de deux manières différentes :

1° Soit en électrolysant le mélange du borate et du fluorure du métal dont on désire préparer le borure. J'ai obtenu ainsi : CaB^6 , SrB^6 , BaB^6 , CeB^6 et MnB ;

2° Soit en électrolysant, dans un bain formé d'un borate et d'un fluorure alcalin ou alcalino-terreux, l'oxyde du métal dont on se propose d'obtenir le borure. J'ai préparé de cette façon : CeB^6 , LaB^6 , NdB^6 , GdB^6 , YB^6 , ErB^6 , YbB^6 , ThB^6 , Zr^3B^4 , TiB^2 , VB^2 , Cr^3B^2 , UB^1 et MnB .

Il est remarquable que ce second procédé s'applique aussi bien à des oxydes très solubles qu'à des oxydes peu solubles dans l'anhydride borique.

Dans le premier cas, ainsi que l'interprétation en a déjà

été donnée, les bains ne contenant qu'un seul métal à l'état de cation, ce métal se sépare à l'état naissant, réduit l'anhydride borique et se combine au bore provenant de cette réduction.

Dans le second cas, on est conduit à admettre que l'oxyde introduit dans le bain, soit que sa concentration ou sa solubilité soient trop faibles, soit qu'il se dissolve à l'état d'anion, ne participe pas à la réaction primaire. Mais il est soumis au jeu des réactions secondaires, c'est-à-dire à l'action réductrice du métal dont le borate et le fluorure constituent le bain, ou à l'action combinée de ce métal, séparé par réaction primaire, et du bore séparé par réaction secondaire.

De cette dernière hypothèse sur le mécanisme de la formation des borures, il découle que ces composés doivent se former d'autant plus facilement que l'activité du métal réducteur est plus grande. C'est en effet ce que j'ai constaté : de tous les bains qui permettent de préparer les borures ce sont généralement ceux de borate et fluorure de calcium ou de borate et fluorure de magnésium qui donnent les meilleurs résultats. Toutefois, l'emploi du premier bain doit être écarté lorsqu'il s'agit de préparer des borures isomorphes du borure de calcium, tels que les borures des métaux des terres rares ou le borure de thorium. Le second bain est donc d'un emploi plus général que le premier ; il convient même, comme j'ai pu le vérifier, à la préparation des borures des métaux alcalino-terreux. En un mot, les recherches qui sont résumées dans la troisième partie de ce mémoire ont abouti à une méthode extrêmement simple de préparation des borures, dont j'ai indiqué le principe et exposé, sur une série d'exemples, le mode d'application.

QUATRIÈME PARTIE

RECHERCHES SUR LA PRÉPARATION DE QUELQUES MÉTAUX

J'ai réuni dans cette quatrième partie les électrolyses qui ont abouti finalement à la séparation d'un métal, mais je n'ai développé que celles qui sont relatives au zinc, au tungstène et au molybdène parce qu'elles sont caractéristiques et qu'elles conduisent à des méthodes nouvelles de préparation de ces métaux.

I. — Préparation du zinc.

Lorsqu'on dissout l'oxyde de zinc dans de l'anhydride borique fondu, on obtient un mélange qui reste pâteux même au voisinage de 1.000° et dans lequel il est difficile de faire passer le courant. Par refroidissement, le mélange se sépare en deux couches vitreuses ; la couche supérieure est formée d'anhydride borique presque pur et la couche inférieure, qui ne cristallise pas même lorsque le refroidissement est très lent, a une composition voisine de celle du métaborate $\text{ZnO.B}^2\text{O}^3$. (Guertler).

Mais, au lieu d'employer comme bain de l'anhydride borique fondu, si l'on utilise du borax, l'électrolyse devient possible.

Dans 100 g. de borax j'ai dissous 20 g. de ZnO et j'ai électrolysé le mélange, d'abord avec une cathode de fer centrale, le creuset servant d'anode. Pendant le passage du courant, du zinc se sépare sur la cathode de fer ; mais

comme la température (900°) est voisine du point d'ébullition du zinc (929°) celui-ci est en majeure partie volatilisé et vient brûler autour de la baguette de fer en formant une belle couronne de flammes blanches ; l'oxyde de zinc formé se dépose sur le couvercle du four. Le phénomène cesse dès que l'on coupe le courant ; il s'agit donc bien là d'une décomposition électrolytique et non d'une réduction par le charbon du creuset.

Si l'on emploie le creuset de charbon comme cathode et que l'on fasse plonger dans le bain une baguette de charbon servant d'anode, les flammes blanches se produisent alors sur toute la surface intérieure du creuset. Ces expériences se font régulièrement avec une intensité de 10 ampères et une tension de 5 volts environ, à 900° .

Dans cette deuxième expérience, comme dans la première, la majeure partie du zinc séparé est volatilisée ; on trouve cependant en brisant le creuset refroidi, quelques globules de zinc au fond du creuset.

Pour augmenter le rendement, j'ai ajouté au borax des sels susceptibles d'abaisser la température d'électrolyse. Voici les résultats obtenus par l'addition de fluorures.

N ^{os} des essais	Composition des bains (mol.-gr.)	Temp. moy.	Ten- sion moy.	Inten- sité moy.	Durée	Poids de zinc	Rende- ment de courant
1	ZnO + 2 B ² O ³ . Na ² O	$^{\circ}\text{C}$ 900	V. 5,0	A. 10	h. 1 1/2	g. 5,08	0/0 27
2	ZnO + 2 B ² O ³ . Na ² O + NaF.	760	5,8	20	1 3/4	26,05	61
3	ZnO + 2 B ² O ³ . Na ² O + KF .	800	5,2	12	1 3/4	10,72	42
4	ZnO + 2 B ² O ³ . Na ² O + LiF .	780	3,7	8	1 1/2	8,35	57
5	ZnO + 2 B ² O ³ . Na ² O + CaF ² .	850	8,0	10,5	2	7,66	30
6	ZnO + 2 B ² O ³ . Na ² O + BaF ² .	770	6,7	6,5	3	15,18	64
7	ZnO + 2 B ² O ³ . Na ² O + ZnF ² .	800	7,2	9,5	2	13,21	57

Dans toutes ces expériences, il s'est formé uniquement du zinc sous forme de globules qui ont été triés après pulvérisation du creuset et de son contenu. Le métal obtenu est très pur, il ne contient pas de bore, on ne connaît d'ailleurs pas de borure de zinc. Dans ces expériences l'oxyde de zinc est donc simplement décomposé en ses éléments ; le zinc se sépare à la cathode (creuset) et l'oxygène se dégage sur l'anode de charbon dont il provoque la combustion partielle.

Il résulte de ces essais que, même à température élevée, le zinc à l'état naissant ne réduit pas l'anhydride borique, ce qui est normal puisque la chaleur de formation de l'oxyde de zinc est nettement inférieure à celle de l'anhydride borique (ces chaleurs étant rapportées à un atome d'oxygène).

Comme le montrent les résultats indiqués dans le tableau précédent, l'addition de fluorures aux mélanges d'oxyde de zinc et de borax permet d'abaisser de 100 à 150 degrés la température d'électrolyse et par suite d'élever le rendement du courant de 27 à environ 60 %.

Ces recherches conduisent donc à une nouvelle méthode de préparation du zinc qui consiste à électrolyser l'oxyde de zinc dans des bains à base d'anhydride borique ou de borates auxquels on ajoute des sels, tels que les fluorures, susceptibles d'abaisser la température d'électrolyse. Cette méthode n'est pas sans intérêt, puisque les procédés actuellement connus de préparation du zinc par électrolyse ignée, sont peu nombreux et se heurtent à de grosses difficultés.

II. — Préparation du tungstène.

On rencontre, dans l'électrolyse des mélanges fondus d'anhydride tungstique et d'anhydride borique, les mêmes difficultés que dans celle de la plupart des mélanges d'oxydes et d'anhydride borique : les bains formés sont très

pâteux, ils conduisent mal le courant et les effets d'anode se produisent facilement.

Par contre, l'électrolyse de l'anhydride tungstique dans les bains formés de borates et de fluorures se fait avec facilité. Mais les produits que l'on obtient sont variés ; il peut se former notamment des borures de tungstène, des « bronzes de tungstène », du tungstène métallique, ou des mélanges de ces différents corps dont il est parfois difficile de séparer les constituants. Le tableau ci-contre indique les résultats de quelques essais, avec la teneur en tungstène du produit obtenu.

Après avoir brisé le creuset et son contenu, les fragments sont traités par l'acide chlorhydrique étendu pour dissoudre les sels solides ; le tungstène est ensuite séparé des impuretés par tamisage ou lévigation. Il se présente sous la forme d'une poudre cristalline.

Sur toute la paroi intérieure du creuset on peut constater la formation d'une mince couche continue de tungstène carburé, isolant de ce creuset le tungstène séparé ultérieurement. Aussi, pour les analyses, ai-je pu choisir du tungstène n'ayant pas été carburé.

Comme le montrent les résultats indiqués dans le tableau, ce sont les bains contenant de l'oxyde de zinc qui donnent les meilleurs résultats.

Dans toutes ces expériences, il semble bien que le tungstène ne se sépare pas par simple réaction primaire. Dans les bains qui contiennent de l'oxyde de zinc, il se forme en effet autour de la cathode, comme dans le cas de la préparation du zinc, de nombreuses flammes blanches qui proviennent manifestement de la combustion des vapeurs de zinc. Il est donc certain dans ce cas, que du zinc se sépare par réaction primaire, et que le tungstène provient de la réduction de l'anhydride tungstique par ce métal.

Nos des essais	Composition des bains (mol.-gr.)	Temp. moy.	Ten- sion moy.	Inten- sité moy.	Durée	Poids de pro- duit	Teneur en Tu	Rende- ment du cou- rant
1	$\frac{1}{3}$ TuO^3 + 2 B^2O^3 , Na^2O + NaF . . .	°C. 990	V. 2,5	A. 25,0	h. 2	g. 20,30	98,1	0/0 34
2	$\frac{1}{3}$ TuO^3 + 2 B^2O^3 , Na^2O + NaF . . .	1.000	2,2	25,0	2	26,25	98,4	45
3	$\frac{1}{3}$ TuO^3 + 2 B^2O^3 + CaO + CaF^2 . . .	980	3,5	20,0	1 1/2	19,15	82,5	46
4	$\frac{1}{3}$ TuO^3 + 2 B^2O^3 + MgO + MgF^2 . . .	1.000	4,7	19,0	2	12,21	95,2	26
5	$\frac{1}{3}$ TuO^3 + 2 B^2O^3 + AlF^3 , 3 NaF .	960	4,5	27,0	1 1/2	29,55	97,8	62
6	$\frac{1}{3}$ TuO^3 + 2 B^2O^3 + ZnO + ZnF^2 .	1.000	6,0	20,0	2	29,82	98,8	64
7	$\frac{1}{3}$ TuO^3 + 2 B^2O^3 , Na^2O + NaF + ZnO .	960	4,5	16,5	2	29,10	99,1	76

Faire l'électrolyse de l'anhydride tungstique dissous dans le mélange du borate et du fluorure d'un métal donné, c'est donc, somme toute, effectuer la réduction de TuO^3 par ce métal à l'état naissant.

On a donc le choix entre plusieurs bains et plusieurs réducteurs. C'est là un avantage de cette méthode sur les

autres méthodes de préparation du tungstène par électrolyse ignée, qui ont été préconisées jusqu'ici. La plupart de ces méthodes, d'ailleurs peu nombreuses, consistent en effet à électrolyser les tungstates alcalins (Hallopeau (39)-Liempt (40)) ou l'anhydride tungstique dissous dans un chlorure alcalin (Kahlenberg (41)). Or, dans tous ces bains, le tungstène provient de la réduction de TuO^3 par le métal alcalin séparé par réaction primaire. Dans cette réduction, il se forme souvent, avec du tungstène métallique de petits cristaux de bronzes de tungstène ; ces composés constituent une impureté très gênante.

La méthode électrolytique précédemment exposée est plus générale : elle permet de réaliser la réduction de l'anhydride tungstique par tous les métaux susceptibles de le réduire ; mais c'est seulement dans les bains où le métal réducteur est le zinc qu'on obtient du tungstène pur ; dans les autres bains le tungstène contient du bore en proportion plus ou moins grande.

En résumé, je suis arrivé à une méthode de préparation du tungstène qui consiste à électrolyser l'anhydride tungstique ou un tungstate dans tout bain susceptible de donner du zinc à l'état naissant, par exemple dans des mélanges formés d'anhydride borique ou de borates, et de fluorures, auxquels on ajoute de l'oxyde de zinc.

Il est intéressant de remarquer que j'ai été conduit, par voie électrolytique, à une méthode analogue à celle de M. Delépine (41), basée sur la réduction de l'anhydride tungstique par le zinc métallique.

III. — Préparation du molybdène.

L'anhydride molybdique se dissout facilement dans les bains de borates et de fluorures et son électrolyse peut se faire dans les mêmes conditions que celle de l'anhydride tungstique.

Voici quelques essais caractéristiques :

N ^{os} des essais	Composition des bains (mol. gr.)	Temp. moy.	Ten- sion moy.	Inten- sité moy.	Durée	Poids du pro- duit	Teneur en Mo	Rende- ment du cou- rant
1	$\frac{1}{2}$ MoO ³ + 2 B ² O ³ . Na ² O + NaF .	°C 1.000	V. 4,7	A. 26,0	h. 2	g. 22	o/o 97,5	o/o 70
2	$\frac{1}{2}$ MoO ³ + 2 B ² O ³ + CaO + CaF ² .	980	3,0	20,0	1 1/2	13,50	89,8	67
3	$\frac{1}{2}$ MoO ³ + 2 B ² O ³ + MgO + MgF ²	990	3,2	24,0	2	10,72	88,7	33
4	$\frac{1}{2}$ MoO ³ + 2 B ² O ³ . Na ² O + NaF + ZnO. . . .	1.000	3;1	24,0	2	20,45	99,2	71

Après chacun de ces essais, les fragments du creuset et de son contenu ont été traités par l'acide chlorhydrique étendu ; puis le molybdène a été isolé des impuretés par tamisage et lévigation ; il se présente alors sous la forme d'une fine poudre cristalline.

Comme dans les expériences sur la préparation du tungstène, il se forme sur la surface intérieure du creuset, une pellicule métallique qui évite la carburation du molybdène séparé ultérieurement.

Aussi l'impureté principale du métal obtenu dans les trois premiers essais n'est-elle pas le carbone, mais le bore dont la teneur s'élève à près de 10 % dans les essais n^{os} 2 et 3 ; c'est-à-dire qu'il se forme surtout du borure de molybdène. Ce n'est que dans le bain n^o 4 contenant de l'oxyde de zinc, que le molybdène recueilli est pur.

L'interprétation des réactions qui se produisent pendant

l'électrolyse est analogue à celle que j'ai exposée au sujet de la préparation du tungstène.

En résumé, on peut obtenir le molybdène de la même manière que le tungstène : en électrolysant l'anhydride molybdique dans des bains susceptibles de fournir du zinc à l'état naissant, formés par exemple de mélanges d'anhydride borique ou de borates, de fluorures, et d'oxyde de zinc.

*

* *

Enfin, pour être complet, je dois ajouter que j'ai également essayé d'électrolyser dans l'anhydride borique, dans les borates, ou dans les mélanges de borates et de fluorures, les oxydes de cadmium, de fer, de nickel, de cobalt, d'étain, de plomb, de cuivre, d'antimoine, de bismuth et d'argent. Mais la plupart des bains obtenus sont réduits par le charbon du creuset et de l'anode, de sorte qu'à la réduction électrolytique s'ajoute une réduction chimique très gênante. Dès que la température s'élève, il se produit dans la plupart des cas un abondant dégagement gazeux et le bain s'extravase ; ou bien le creuset est rapidement envahi par du métal spongieux qui détermine des courts-circuits. Aussi, pour certains de ces essais, ai-je dû employer des creusets en fer électrolytique servant de cathode. Je n'exposerai pas ces expériences qui présentent moins d'intérêt que les précédentes.

IV. — Résumé et conclusions.

Dans la quatrième partie de ce travail, j'ai montré que l'on peut préparer un certain nombre de métaux en électrolysant leurs oxydes dans les bains d'anhydride borique ou de borates, et de fluorures.

Je n'ai développé que les recherches relatives aux préparations qui m'ont paru les plus caractéristiques et les plus intéressantes : celles du zinc, du tungstène et du molybdène.

J'ai montré d'abord que l'on peut obtenir le zinc en électrolysant son oxyde dans les bains de borates et de fluorures.

Utilisant ensuite comme milieux d'électrolyse les bains susceptibles de fournir du zinc à l'état naissant, j'ai été conduit à une nouvelle méthode de préparation du tungstène et du molybdène.

J'ai montré qu'au point de vue du mécanisme de la séparation des métaux, deux cas sont à considérer :

1° L'oxyde est décomposé en ses éléments et le métal est obtenu par réaction primaire (zinc, cadmium, plomb, etc.).

2° L'oxyde (TuO^3 , MoO^3) étant dissous dans le bain à l'état d'anion, le métal est obtenu par réaction secondaire ; sa séparation résulte de l'action réductrice du métal provenant de l'électrolyse du bain lui-même.

CINQUIÈME PARTIE

I. — Commentaires généraux.

En résumé, l'emploi de bains formés :

1° d'anhydride borique ou d'un borate comme constituant principal ;

2° de fluorures comme constituants secondaires, constitue une véritable méthode d'électrolyse ignée.

Cette méthode est d'une extrême souplesse, car on peut faire varier la nature et les proportions des constituants, la concentration des oxydes dissous, la nature et la disposition des électrodes, l'intensité, le voltage, la densité de courant, etc., avec une grande facilité.

Cette méthode s'est montrée féconde, car elle m'a permis de préparer des corps simples et de nombreux composés binaires ou plus complexes, si bien que je n'ai pu exposer dans ce travail que les premiers résultats de son application.

L'intérêt que présente l'étude que j'ai faite ne se borne d'ailleurs pas à la seule connaissance de l'électrolyse des borates ou des oxydes dissous dans l'anhydride borique ou dans les borates ; elle éclaire, tant au point de vue théorique que pratique, l'électrolyse des autres sels oxygénés fondus et des oxydes dissous dans d'autres milieux.

En effet, de même que j'ai été amené à considérer un borate fondu comme une dissolution d'un oxyde dans l'anhydride borique, on peut considérer un sel oxygéné à l'état fondu, comme résultant de la dissolution d'un oxyde dans un anhydride.

Dès lors, il paraît possible, en électrolysant d'une manière

analogue les autres sels oxygénés ou les oxydes dissous dans d'autres milieux, d'obtenir les métalloïdes, les métaux ou les composés binaires correspondants, sans parler d'alliages ou d'autres composés plus complexes.

D'autre part, il est remarquable que sauf dans le cas de la séparation de quelques métaux (zinc, plomb, etc...), tous les produits que j'ai obtenus (bore, borures, métaux) proviennent de réactions secondaires. C'est là une constatation fort importante.

En général, dans l'électrolyse ignée tout au moins, les réactions secondaires sont considérées comme des réactions parasites, qui diminuent le rendement du courant et contaminent le produit obtenu. Aussi, pour les métaux que l'on prépare par électrolyse ignée, part-on, le plus souvent, de composés simples : hydrates, chlorures, fluorures ; l'électrolyse reste alors, suivant son sens étymologique, un moyen de décomposition.

Voici qu'au contraire les expériences relatées dans ce mémoire font entrevoir tout le parti que l'on peut tirer des réactions secondaires lorsqu'on arrive à les utiliser en les dirigeant.

La cuve électrolytique n'apparaît plus seulement comme un instrument de décomposition, mais aussi, dans certains cas, comme un instrument de synthèse.

Cuve électrolytique et four électrique semblent dès lors deux instruments d'importance comparable dans l'étude de la chimie des hautes températures. J'ai montré, dans le domaine assez restreint que j'ai étudié, que l'on pouvait obtenir par voie électrolytique, et à 1.000°, de nombreux produits qui jusqu'ici n'avaient été préparés par voie électrothermique qu'à des températures beaucoup plus élevées, de l'ordre de 2.000° à 3.000°. J'ai montré aussi combien, dans certains cas, la méthode électrolytique est plus simple et plus avantageuse que l'autre. Bien mieux, où le four électrique a échoué, la cuve électrolytique a réussi : j'ai pré-

paré les borures des métaux des terres rares et le borure de titane qui n'avaient pu être obtenus par voie électrothermique.

Enfin, il est intéressant de remarquer que plusieurs des borures, que j'ai obtenus à 1.000° par électrolyse, sont identiques à ceux qui avaient été précédemment préparés à 2.000° à 3.000° . Cela laisse supposer que ces composés, et plus généralement, que les produits obtenus aux températures élevées, ont une grande marge de stabilité et qu'ils sont peu nombreux. Moissan pensait même, au début de ses recherches, qu'il n'existait qu'un seul composé binaire pour deux éléments donnés. Nous savons aujourd'hui qu'il existe souvent plusieurs de ces composés. Il n'en reste pas moins qu'ils sont peu nombreux et que, d'une façon générale, comme le dit Moissan : « la chimie des hautes températures est une chimie simple ».

II. — Résumé et conclusions.

J'ai d'abord mis au point un dispositif expérimental pour l'électrolyse ignée.

A) *Bore*. — J'ai effectué l'électrolyse du borax ; j'ai mis en évidence, dans cette électrolyse, la formation du sodium par réaction primaire, et j'ai montré nettement que le sodium ainsi séparé réagit sur l'anhydride borique pour donner du bore amorphe à la cathode.

L'électrolyse d'un borate apparaissant alors comme un moyen de réaliser la réduction de l'anhydride borique par le métal de ce borate, j'ai étudié l'électrolyse de tous les borates dont le métal est susceptible de réduire l'anhydride borique.

L'électrolyse des borates de potassium et de lithium fournit, comme celle du borax, du bore impur.

L'électrolyse des borates alcalino-terreux donne un mélange de bore amorphe et de borure.

L'électrolyse des borates de cérium et de manganèse conduit à des borures de ces métaux.

L'électrolyse du borate de magnésium donne du bore d'une pureté beaucoup plus grande que les électrolyses précédentes ; c'est donc celle qui convient le mieux à la préparation du bore. Je l'ai étudiée plus particulièrement. J'ai montré que l'addition de fluorure de magnésium la facilite beaucoup. Je suis ainsi arrivé à une nouvelle méthode de préparation du bore qui consiste à faire l'électrolyse dans une cuve en charbon, avec cathode centrale, d'un mélange d'anhydride borique, de magnésie, et de fluorure de magnésium. J'ai montré les avantages que présente cette méthode sur celle de Moissan.

Au point de vue théorique, j'ai montré que dans l'électrolyse du tétraborate de calcium, il se forme, avec du bore et du borure de calcium, du métaborate de calcium, et que l'action réductrice du calcium porte uniquement sur la molécule d'anhydride borique.

J'ai montré de même que, dans l'électrolyse du borate de magnésium, il se forme très probablement du pyroborate de magnésium.

La formation de ces borates, plus basiques et moins fusibles que les borates électrolysés, détermine autour de la cathode la formation d'une boule de sel cristallisé solide au sein du bain liquide à 1.000° : c'est là un phénomène nouveau et curieux. J'ai mis à profit ce phénomène de la « boule cathodique » dans la préparation du bore.

B) *Borures*. — Étudiant ensuite l'électrolyse des oxydes dans les bains formés de borates et de fluorures, j'ai exposé une nouvelle méthode de préparation des borures qui consiste : soit à électrolyser le mélange du borate et du fluorure du métal dont on veut obtenir le borure, soit à électrolyser dans des bains formés par des borates et des fluorures alcalins ou alcalino-terreux, l'oxyde du métal dont on désire préparer le borure.

J'ai préparé ainsi 17 borures, dont 10 sont nouveaux.

Ce sont : 1° les borures des métaux alcalino-terreux : CaB^6 , SrB^6 , BaB^6 ;

2° les borures des métaux des terres rares : CeB^6 , LaB^6 , NdB^6 , GdB^6 , YB^6 , ErB^6 , YbB^6 (borures nouveaux) ;

3° le borure de thorium : ThB^6 .

4° le borure de zirconium : Zr^3B^4 ;

5° le borure de titane : TiB^2 (borure nouveau) ;

6° le borure de vanadium : VB^2 (borure nouveau) ;

7° le borure de chrome : Cr^3B^2 ;

8° le borure d'uranium : UB^4 (borure nouveau) ;

9° le borure de manganèse : MnB .

J'ai étudié sommairement les propriétés de tous ces composés.

C) *Métaux*. — Un certain nombre d'oxydes métalliques, électrolysés dans des bains formés de borates et de fluorures convenablement choisis, sont simplement décomposés en leurs éléments, soit par réaction primaire, soit par réaction secondaire.

De ces expériences j'ai retenu des méthodes nouvelles de préparation du zinc, du tungstène et du molybdène :

1° Le zinc peut être obtenu par électrolyse de l'oxyde de zinc dans un bain formé d'anhydride borique ou de borates additionnés de fluorures ou d'autres sels destinés à abaisser la température d'électrolyse.

2° Le tungstène et le molybdène peuvent être obtenus par électrolyse des trioxydes TuO^3 , MoO^3 , ou des tungstates et des molybdates, dans des bains formés de borates et de fluorures additionnés d'oxyde de zinc.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) HUMPHRY DAVY. — *Gilb. Ann.*, t. XXXV, 1810, p. 440.
- (2) FARADAY. — *Pogg. Ann. der Phys.*, 34, 1834, p. 481.
- (3) GERARDIN. — *C. R.*, t. LIII, 1861, p. 727.
- (4) HAMPE. — *Chemiker Zeitung*, t. XII, 1888, p. 841.
- (5) MOISSAN. — *C. R.*, t. CXIV, 1892, p. 392.
- (6) STÄHLER et ELBERT. — *Ber. Chem. Ges.*, t. XLVI, 1913, p. 2060.
- (7) ZCHILLE. — *Elektrolyse geschmolzener Borate (Dissert. München, 1913)*.
- (8) H. H. KAHLENBERG. — *Trans. Amer. Electroch. Soc.*, t. XLVII, 1925, p. 23.
- (9) GUERTLER. — *Zeits. anorg. Chem.*, t. XL, 1904, p. 225.
- (10) MUTHMANN, HOFER et WEISS. — *Lieb. Ann.*, t. CCCXX, 320-231, p. 69.
- (11) H. MOISSAN. — *C. R.*, t. CXVI, 1893, p. 1087.
- (12) ROSENBLADT. — *Zeits. analyt. Ch.*, t. XXVI, 1887, p. 18.
- (13) GOOCH. — *Chem. News*, t. LV, 1887, p. 7.
- (14) KROLL. — *Zeits. anorg. Chem.*, t. CII, 1918, p. 1.
- (15) COPAUX et BOITEAU. — *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, t. V, 1909, p. 217.
- (16) ANDRIEUX. — *C. R.*, t. CLXXXII, 1926, p. 126.
- (17) LE CHATELIER. — *C. R.*, t. CXIII, 1891, p. 1034.
- (18) ANDRIEUX. — *C. R.*, t. CLXXXV, 1927, p. 119.
- (19) WEINTRAUB. — *Trans. Amer. Electroch. Soc.*, t. XVI, 1909, p. 167.
- (20) BINET DU JASSONNEIX. — *Thèse Paris*, 1909.
- (21) WEDEKIND. — *Ber. Chem. Ges.*, 46, 1913, p. 1198.
- (22) MOISSAN et WILLIAMS. — *C. R.*, t. CXXV, 1897, p. 629.
- (23) GEELMUYDEN. — *C. R.*, t. CXXX, 1900, p. 1027.
- (24) MUTHMANN et WEISS. — *Lieb. Ann.*, t. CCCLV, 1907, p. 137.
- (25) STOCK et HOLLE. — *Ber. Chem. Ges.*, t. XLI, 1908, p. 2099.
- (26) DÜRR. — *Chem. Zeit.*, t. XXXVI, 1912, p. 657.

- (27) WEDEKIND. — *Ber. Chem. Ges.*, t. XLVI, 1913, p. 1885.
 - (28) ANDRIEUX. — *C. R.*, t. CLXXXVI, 1928, p. 1537
 - (29) ANDRIEUX. — *C. R.*, t. CLXXXVI, 1928, p. 1736.
 - (30) TUCKER et MOODY. — *Journ. Chem. Soc.*, t. LXXXI, 1902, p. 14.
 - (31) MOISSAN. — *C. R.*, t. CXX, 1895, p. 290.
 - (32) MOISSAN. — *Ann. Chim. et Phys.*, 7^e série, t. VIII, 1896, p. 565.
 - (33) WEDEKIND et FETZER. — a) *Chem. Zeit.*, t. XXIX, n^o 98, 1905, p. 1274; b) *Ber. Chem. Ges.*, t. XL, 1907, p. 297.
 - (34) GIEBELHAUSEN. — *Zeits. anorg. Chem.*, 91, 1915, p. 262.
 - (35) WEDEKIND. — *Ber. Chem. Ges.*, t. XXXVIII, 1905, p. 1228 et t. XL, 1907, p. 1259.
 - (36) MATIGNON et TRANNOY. — *C. R.*, t. CXLI, 1905, p. 190.
 - (37) WATTS. — *Bull. Univ. Wisconsin*, t. CXLV, 1906, p. 255; *Chem. Zentral.*, 1908, I, p. 598.
 - (38) TROOST et HAUTEFEUILLE. — *C. R.*, t. LXXXI, 1875, p. 1263.
 - (39) HALLOPEAU. — *C. R.*, t. CXXVII, 1898, p. 755.
 - (40) LIEMPT. — *Zeits. anorg. Chem.*, t. XXXI, 1925, p. 249.
 - (41) DELÉPINE. — *C. R.*, t. CXXXI, 1900, p. 184.
 - (42) L. et H. KAHLENBERG. — *Trans. Amer. Electroch. Soc.*, t. XLVI, 1924, p. 181.
-

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION.	I

PREMIÈRE PARTIE

Méthodes générales d'expérimentation et d'analyse.

I. — Dispositif expérimental	5
A. — Description de l'appareil d'électrolyse	5
B. — Mode opératoire	10
II. — Analyse du bore amorphe et de ses composés	10

DEUXIÈME PARTIE

Recherches sur la préparation du bore amorphe.

I. — Electrolyse des borates alcalins.	17
A. — Historique.	17
B. — Electrolyse du borax.	19
C. — Electrolyse du borate de potassium	23
D. — Electrolyse du borate de lithium	25
II. — Electrolyse des borates alcalino-terreux	26
A. — Electrolyses	26
B. — Etude des réactions cathodiques	27
III. — Préparation du bore par réduction de l'anhydride borique au moyen de l'aluminium à l'état naissant.	30
IV. — Préparation du bore par réduction de l'anhydride borique au moyen du magnésium à l'état naissant.	32
A. — Electrolyse des mélanges de magnésie et d'anhydride borique	32
B. — Electrolyse des mélanges de magnésie, d'anhydride borique et de fluorures	35

	Pages
V. — Electrolyse de l'oxyde de cérium dissous dans l'anhydride borique fondu	38
VI. — Electrolyse du borate de manganèse	40
VII. — Résumé et conclusions.	41

TROISIÈME PARTIE

Recherches sur la préparation des borures.

INTRODUCTION.	43
I. — Préparation des borures de calcium, de strontium et de baryum, CaB^6 , SrB^6 , BaB^6	45
II. — Préparation des borures des métaux des terres rares.	49
A. — Préparation du borure de cérium CeB^6 .	49
B. — Préparation des borures de lanthane, de néodyme, de gadolinium, d'yttrium, d'erbium et d'ytterbium, LaB^6 , NdB^6 , GdB^6 , YB^6 , ErB^6 , YbB^6	52
C. — Propriétés des borures des métaux des terres rares	56
D. — Résumé	56
III. — Préparation du borure de thorium ThB^6	57
IV. — Préparation du borure de zirconium Zr^3B^4	60
V. — Préparation du borure de titane TiB^2	62
VI. — Préparation du borure de vanadium VB^2	64
VII. — Préparation du borure de chrome Cr^3B^2	65
VIII. — Préparation du borure d'uranium UB^4	67
IX. — Préparation du borure de manganèse MnB	68
X. — Résumé et conclusions.	71

QUATRIÈME PARTIE

Recherches sur la préparation de quelques métaux.

I. — Préparation du zinc.	73
II. — Préparation du tungstène	75
III. — Préparation du molybdène	78
IV. — Résumé et conclusions.	80

CINQUIÈME PARTIE

I. — Commentaires généraux	82
II. — Résumé et conclusions.	84
BIBLIOGRAPHIE	87

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Anomalies des électrolytes forts.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 4^{er} mai 1929.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

